



TITLE:

赤外吸収スペクトルによる脂肪族
イミドの分子構造の研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

町田, 勝之輔

CITATION:

町田, 勝之輔. 赤外吸収スペクトルによる脂肪族イミドの分子構造の研究. 京都大学, 1962, 薬学博士

ISSUE DATE:

1962-12-18

URL:

<https://doi.org/10.14989/73140>

RIGHT:

主論文

赤外吸収スペクトルによる脂肪族
イミドの分子構造の研究

町 田 勝 之 輔

赤外吸収スペクトルによる脂肪族 イミドの分子構造の研究

町 田 勝 之 輔

目 次

総 論 の 部	1
結 言	1
第一章 ジアセトアミドの結晶二形	3
第一节 安定形および不安定形結晶の赤外吸収スペクトル	3
第二节 構造異性体の可能性	5
第三节 廻転異性体の可能性	7
第二章 ジアセトアミド高級同族体結晶の赤外吸収スペクトル	15
第一节 イミド基の特性振動	15
第二节 イミドⅠ吸収帯	18
第三节 イミドⅡおよびⅡ'吸収帯	21
第四节 イミドⅢおよびⅢ'吸収帯	22
第五節 KBr領域の特性吸収帯	24
第六節 C-H変角振動吸収帯	25
第三章 非環式イミドB形結晶の赤外二色性	27
第一节 ジフロピオンアミドの赤外二色性	28
第二节 N-アセチルフロピオンアミドの赤外二色性	30
第三节 N-H伸縮振動とFERMI共鳴	32
第四章 ジアセトアミドとハロゲン化アルカリの相互作用	35
第一节 ハロゲン化アルカリによる赤外吸収スペクトルの変化	36
第二节 水と加圧の影響	41
第三节 吸収帯の移動の検討	42
第四节 分子形反転の機構	44
第五章 コハク酸イミドとマレイン酸イミド結晶の赤外吸収スペクトル	46
第一节 環式イミドの分子構造と対称性	46

オ二節	面内特性吸収帯 (2000 cm^{-1} 以下)	48
オ三節	面外振動特性吸収帯	54
オ四節	N-HおよびN-D伸縮振動吸収帯	55
オ五節	炭化水素残基の吸収帯	56
オ六節	ヨウ化カリウムとの相互作用	57
オ六章	非環式イミド溶液の赤外吸収スペクトル	60
オ一節	ジアセトアミド溶液	60
オ二節	高級同族体溶液	62
オ三節	トランス-シズ形イミドの特性吸収帯	65
オ七章	トランス-トランス形ジアセトアミドの基準振動	70
オ一節	計算法	70
オ二節	分子定数および力の定数	72
オ三節	計算結果	73
オ八章	同位元素分子に関する振動数の和の法則の応用	77
オ一節	同族列に関する和の法則の導出	77
オ二節	高振動数の分離	78
オ三節	二、三の同族列への応用	79
オ四節	非環式イミドへの応用	80
オ九章	結 論	82
謝 辞		85
実 験 の 部		87
オ一章	実験の部	87
オ二章	実験の部	88
オ三章	実験の部	89
オ四章	実験の部	89
オ五章	実験の部	90
オ六章	実験の部	91
副 用 文 献		92

赤外吸収スペクトルによる脂肪族 イミドの分子構造の研究

理 論 の 部

緒 言

アシル尿素誘導体、ヒタントイン誘導体、バルビツール酸誘導体、
スリン誘導体の如く、いくつかの $C=O$ 結合と $N-H$ 結合とが交互に
連結した構造をもつ多くの化合物が医薬品として用いられている。
これらの化合物の分析あるいは構造化学的研究に赤外吸収スペクトル
を有効に利用するためには、 $C=O$ 結合と $N-H$ 結合より構成され
る簡単な官能基をもつ基礎的な化合物の赤外吸収スペクトルを充分
解析しておくことが必要である。この種の化合物のうち最も単純
なもの、すなわち、 $C=O$ 結合および $N-H$ 結合各一個をもつモノ置
換アミド ($R-CO-NH-R'$) については、このものがポリペプチドの
モデル化合物であるため、その赤外吸収スペクトルと構造との関連
性について従来より多くの研究がおこなわれており^{1,2)}、 $C-N$ 結合
のまわりの内部回転にもとづく $C=O$ 結合と $N-H$ 結合の相対的位置
の変化によって一部の特性吸収帯がいちじるしく異なった様相を呈
することが知られている³⁾。

このような分子形による赤外吸収スペクトルの相違は、 $N-H$ 結合
の両側に $C=O$ 結合をもつイミド ($R-CO-N-CO-R'$) に對しても同
様に期待されるにも拘らず、少数の環式化合物^{4,5)}を除き、イ
ミドの赤外吸収スペクトルは殆ど測定されていないため、その構造
と赤外吸収スペクトルとの関連性は現在尚、未解決のまま残されて
いる。

着者はこの点に注目して低級脂肪酸の非環式イミドの赤外吸収ス

パクトルを検討中、ジアセトアミドの赤外吸収スペクトルが再結晶溶媒を要する二種の結晶でいちじるしく異なること、および臭化カリウム錠剤法によって測定するときしばしば異常を示すことを知った。さらにジアセトアミドの高級同族体の場合にはその赤外吸収スペクトルが結晶と溶液でいちじるしく異なることを見出し、モノ置換アミドの赤外吸収スペクトルを参照して、これらの現象はすべてイミド分子の分子形の相違によるものと考えた。そこで、この点を確かめると共に、さらに複雑な構造をもつ関連化合物の赤外吸収スペクトル解析のための基礎資料を得る目的で、イミドの分子形と赤外吸収スペクトルとの関連性を明らかにすることを企図して本研究をおこなった。

先ず重水素化によるスペクトル変化を測定して、ジアセトアミドの結晶二形に二種の分子形、すなわちトランス-トランス形とトランス-シス形が関係していることを知った。ジアセトアミドの高級同族体はトランス-トランス形をとって結晶することを知り、これらの重水素化に関する実験結果から、この形の全特性吸収帯を帰属した。この帰属はさらに二重性の測定および基準振動解析によって確かめられた。ジアセトアミドとハロゲン化アルカリとの相互作用によるスペクトル変化を詳細に検討し、これが分子形の反転によって起ることを確かめ、臭化カリウム錠剤法における異常の原因を明らかにした。環式イミドに含まれるシス-シス形については、コハク酸イミドおよびマレイン酸イミドの重水素化実験結果より特性吸収帯を帰属した。最後にトランス-シス形がジアセトアミドおよびその高級同族体の無極性溶媒溶液中にも存在することを知り、前二形の場合と比較することによって、この形の特性吸収帯の合理的な帰属に成功した。以上の研究によつて脂肪族イミドの結晶および溶液中の分子形と赤外特性吸収帯の帰属をすべて明らかにすることができた。これらを順を追って次に述べる。

第一章 ジアセトアミドの結晶二形

非環式イミド基をもつ化合物で、現在知られている最も簡単なものはジアセトアミド ($\text{CH}_3\text{CONHCOCCH}_3$) である。

Kohlrauschらは、既に1931年にこのもののラマンスペクトルを液体で測定しており⁶⁾、Orrらはクロロホルム溶液の赤外吸収スペクトルの中から $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動数のみを報告している⁷⁾が、結晶の赤外吸収スペクトルについては全く報告をみない。

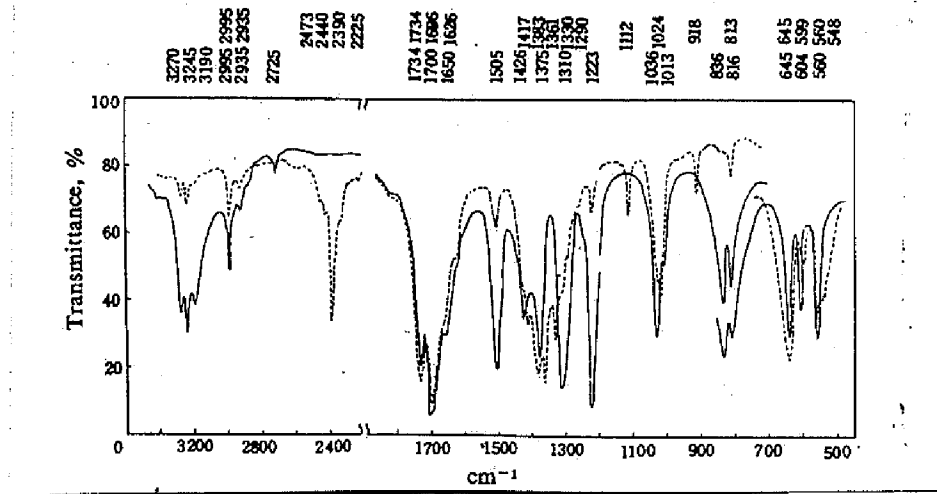
著者は、この化合物に安定形(A形)と不安定形(B形)の結晶があることを見出し、両形の赤外吸収スペクトル ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) をジアセトアミドとジアセトアミド-d ($\text{CH}_3\text{-CONDCOCCH}_3$) について測定した。A形、B形共にトランス形モノ置換アミドのアミドII吸収帯³⁾に対応する吸収帯を示すが、他の領域の吸収帯は互にいちじるしく異なっていて、分子形の相違を考えないと説明困難である。本章では、先ず解析の簡単なKB領域における $\text{C}=\text{O}$ 変角振動吸収帯の重水素による移動を、可能な分子形の対称性と比較検討し、A形はトランス-シス形、B形はトランス-トランス形と結論した。A形の分子形については本研究と平行しておこなわれたX線回折による研究結果⁸⁾と一致した。

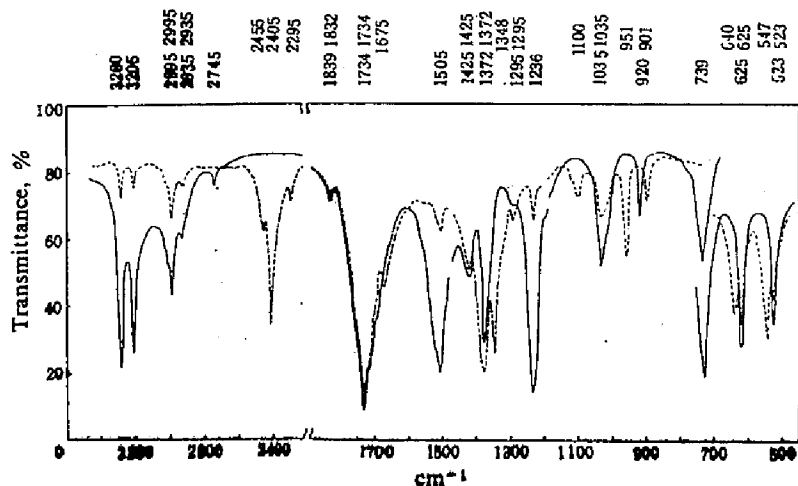
第一节 安定形および不安定形結晶の赤外吸収スペクトル

エタノール、エーテル、クロロホルムおよび四塩化炭素溶液より析出させたジアセトアミドの結晶は熔融状態より得た結晶と同一の赤外吸収スペクトルを示すが、水溶液より析出させた結晶の赤外吸収スペクトルはこれらといちじるしく異なっている。そこで、便宜上前者の結晶をA形、後者をB形と名付けることにする。B形結晶は、常温で甘悉らく不安定形と考えられ、数日間放置すればしばしばA形への変化が起っている。水溶液より析出させた場合にB形結晶になるという事実は、ジアセトアミドのd-重水素化合物のA形結晶を得ようとする場合、一つの難点となっている。ジアセト

アミドの窒素原子に結合しているような活性の水素原子は通常大過剰の重水にとかし、直ちに溶媒を溜去して析出させることにより簡単に重水素に置換されるのであるが、シアセトアミドの場合、このようにして得られた結晶はすべてB形になっているからである。このB形重水素化合物結晶を一旦熔融して再び結晶化させるか、あるいはエーテル、クロロホルムなどの有機溶媒から再結晶させればA形結晶が得られるのであるが、重水素化合物は空気中の水蒸気によってすみやかに再置換を受け、その純度が下るので重水素溶液から析出させた後に熔融その他の処理を施すことはできるだけ避けなくてはならない。著者はシアセトアミドの水溶液より凍結乾燥法によって水を除去するときは、A形結晶と同一の赤外吸収スペクトルを与える試料が得られることを見出たので、重水素化合物A形結晶の赤外吸収スペクトルとして、シアセトアミド重水溶液(約5%)より凍結乾燥法によって重水を除去して得た試料のそれを用いることとした。これによって純度の高いシアセトアミド-dの赤外吸収スペクトルを得ることができた。

このようにして測定したA形およびB形結晶の赤外吸収スペクトルおよび主な吸収帯の波数をFig. 1に示す。両形のスペクトルは





Ｂ 形

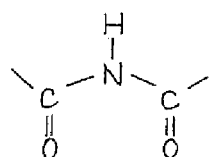
オー図 ジアセトアミド結晶の
赤外吸収スペクトル

—— 水素化合物
..... 重水素化合物

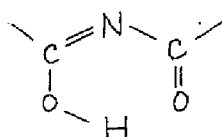
$4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の全領域にわたって互にいちじるしく異なっていることがわかる。このようなスペクトルの相異が、単に A 形および B 形結晶における分子の配列の仕方の相違だけによって起られるとは考え難い。すなわち、A 形と B 形とはジアセトアミド分子の分子形が異なっている可能性が大きい。これを確かめるために、種々の可能な分子形にそれぞれ吸収帯の帰属、特に重水素化によるスペクトル変化の説明が矛盾なくおこなわれるか否かを検討した。分子形の相違としては、原子の排列または結合の仕方が異なっている構造異性体と、化学的には同じであるが C-N 結合のまわりの内部回転角だけが異なる回転異性体の二つの場合を考え、それぞれについて検討した。

オ二節 構造異性体の可能性

イミド基に関する構造異性体としてオーに考えられるものは、 β -ジケトンのケト-エノール互変異性体と対応する次の形式のものである。



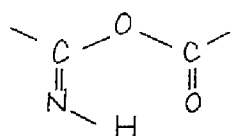
I keto 型



II enol 型

Polya らはジアセトアミドのクロロホルム溶液の紫外線吸収スペクトルを測定し、この形式の互変異性の検討をおこなっている⁹⁾。赤外吸収スペクトルにおいて、エノール形は α - β 不飽和カルボニル化合物の一般的特徴を有しているが、 $C=O$ 伸縮振動数の低下を示すと考えられるが、実際にはA形、B形共に $C=O$ 伸縮振動吸収帯は 1700 cm^{-1} 以上に現われる。また 1500 cm^{-1} 付近の強い吸収帯はA、B両形に存在し、望水素化によって消失するので、これをエノール形の $C=N$ の伸縮振動吸収帯と考えることはできない。結局A形、B形いずれの赤外吸収スペクトルもエノール形によって説明することは全く不可能である。このことからA形とB形の赤外吸収スペクトルの相違がケト形とエノール形の相違によるものでないことは明らかである。

次にイミド基をもつ化合物の構造異性体として文献に現われているものにイソイミドがある。



III イソイミド形

Polya らは *N*-Butyrylbenzamide の結晶に高融異形 (*m.p.* 104°C) と低融異形 (*m.p.* 68°C) のあることを報告し、低融異形結晶がイソイミド形ではないかと推定している¹⁰⁾。そこで、ジアセトアミドのA形とB形とが、イミド-イソイミド異性に対応するものであるか否かを吟味した。ジアセトアミドB形の $C=O$ 伸縮振動数は 1734 cm^{-1} であって、脂肪酸エステル¹¹⁾の $C=O$ 伸縮振動数範囲内にある。さらにB形は 1236 cm^{-1} に強い吸収帯をもつ

が、これは酢酸エステルの特性吸収帯の位置⁽¹⁾に一致している。

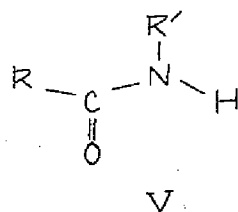
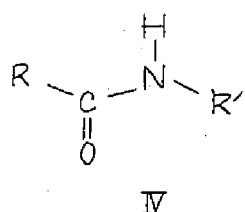
イソイミド形は、酢酸エステルと同じく $\text{CH}_3\text{COO}-$ 構造をもつ故、上の事実が B 形がイソイミド形に対応することを示しているように考えられる。しかしながら、この推定は B 形結晶の 1236 cm^{-1} の吸収帯が重水素化によって消失することから否定される。

なぜならば、イソイミド形の重水素化合物も全く同様に $\text{CH}_3\text{COO}-$ 構造をもつ故、当然 1236 cm^{-1} の吸収帯を示さねばならないからである。 1700 cm^{-1} および 1200 cm^{-1} 領域に関する以上の考察は A 形結晶に対しても同様に適用し得る。特に A 形結晶では、これら二つの領域に強い吸収帯を二本ずつ持っているので、イソイミド形を該当させるのは益々困難となる。したがって、ジアセトアミドの結晶二形はイミド-イソイミド構造異性体によるものではない。このように、従来考えられてきたイミド基の構造異性体はすべて A 形、B 形いずれの結晶に対しても否定されることになった。

第3節 廻転異性体の可能性

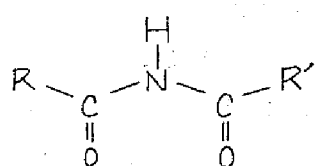
従来炭化水素のハロゲン置換体の分子形を決定するのに赤外吸収スペクトルがしばしば用いられてきたが⁽²⁾、これは廻転異性体の赤外吸収スペクトルが一般にいちじるしく異なった様子を示す事実を利用したものである。

$\text{C}=\text{O}$ や $\text{N}-\text{H}$ のような極性の結合をもつ分子においても事情は同じであり、例えばモノ置換アミドにおいてトランス形 (N) とシス形 (V) とではスペクトルの様子が非常に異なっていることが知られている⁽³⁾。

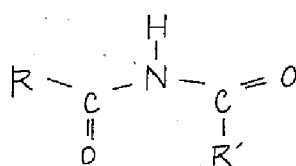


カルボニル基に直結した窒素の原子価の方向は、アミンの場合に
(7)

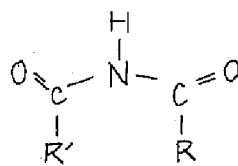
比べ、いちじるしく平面形に近くなるとされているので、イミドについても平面構造の分子形だけを考えると、二つの C-N 結合のまわりの内部回転角の相違により次の三つの分子形が可能となる。



VI トランス-トランス形



VII トランス-シス形



VIII シス-シス形

トランス形のモノ置換アミドは $1600 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ の領域にアミド II 吸収帯と呼ばれる強い吸収帯を示すが、シス形のものはこの吸収帯を示さないことが知られている^(1,2,3)。着者はジアセトアミド A 形および B 形結晶の赤外吸収スペクトルを、文献に現われたコハク酸イミド⁽⁴⁾およびグルタル酸イミド⁽⁵⁾のような環式イミドの赤外吸収スペクトルと比較した結果、モノ置換アミドに関する上記の規則がイミドに対しても適用し得るのではないかと考えた。五員または六員環の環式イミドではイミド基は明らかにシス-シス形しかとり得ないのであるが、実際コハク酸イミド、グルタル酸イミド共に $1600 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ の領域にアミド II 吸収帯に対応する吸収帯を示さない。一方、ジアセトアミド A 形、B 形共に 1500 cm^{-1} に強い吸収帯をもち、この吸収帯は重水素化によって消失する。ジアセトアミドでは両端のメチル基の立体障害のため、シス-シス形はとり得ないので、平面構造として可能なものは残るトランス-トランスおよびトランス-シスの二形となる。いずれにしてもトランス形の -C(=O)-NH- 構造を分子内にとつことになるので、トランス形モノ置換アミドのアミド II 吸収帯に類似した吸収帯をもつ可能性が大きい。さきに述べた 1500 cm^{-1} の吸収帯がまさしくこれに該当すると考えられる。このことから、ジアセトアミドの結晶二形に見られる赤外吸収スペクトルの相違はトランス-トランス形とトランス-シス形との分子形の相違にもとづくものであると推定した。

この点を確かめるためには、A形とB形とをそれぞれこの二つの分子形に対応させ、その分子形から赤外吸収スペクトルに観測されるすべての吸収帯を矛盾なく帰属する必要がある。分子の振動スペクトルは、分子のもつ対称性にいちじるしく影響されるものであるから、ジアセトアミドA形およびB形結晶における分子形を決定する手掛かりは、トランス-トランス形とトランス-シス形との対称性の相違にあると考えられる。分子の対称性を考察するに際して、稀薄ガスにおけるように分子が孤立して存在する場合と、結晶におけるように分子が隣接分子と密接な相互作用をもつ場合とは区別して考えなくてはならない。ここでは結晶内における分子の対称性を問題にしているのであるが、最初から隣接分子との相互作用の影響を予測するのは困難であるから、先ずトランス-トランス形およびトランス-シス形の分子が単独に存在する場合の対称性を基礎として考察をすすめ、相互作用の影響については後に水素結合の問題と関連して論ずることとする。分子の対称性は対称操作のつくる点群によって記述され、トランス-トランス形およびトランス-シス形はそれぞれ C_{2v} と C_s とになる。このように分子の点群が決まれば、赤外吸収スペクトルに現われるべき吸収帯の数は選択律によって決定することができる。したがって実測された吸収帯の数から逆に分子の対称性を決めることができる。点群 C_{2v} と C_s に属する平面分子の分子振動のうち、面内振動はすべて赤外活性であって、これによる吸収帯の数からはトランス-トランス形とトランス-シス形を区別することはできない。一方面外振動では C_{2v} の一部の振動が赤外不活性となり、トランス-トランス形とトランス-シス形とで赤外吸収スペクトルに現われる振動の数が異なってくる。面外振動吸収帯のうち、特殊な水素原子の振動によるものを除いてはすべて 900 cm^{-1} 以下に現われ、その数も面内振動吸収帯より可成り少ない。この事に注目して、KBr領域の面外振動吸収帯の数からA形およびB形結晶における分子形を決定しようと試みた。

選択律によって、KBr領域に現われるべき吸収帯の数を各分子

形について示すと、表一表のようになる。A形およびB形結晶につ

表一表 赤外活性の変角振動の数 (KBr 領域)

	トランス-トランス形 (C_{2v})	トランス-シス形 (C_s)
N-H (N-D) 面外	1	1
C=O 面外	1	2
C=O 面内	2	2

き、KBr 領域に出現する吸収帯を重水素化によるスペクトル変化を参照して表一の三連の振動に帰属し、その数をしらべることとする。

水素化合物の N-H 面外変角振動吸収帯は重水素化によって消失し、代わりに重水素化合物では N-D 面外変角振動吸収帯が現われる筈である。その波数比 (ν_{N-H} / ν_{N-D}) は、他の面外振動とのカップリングが小さいものとするれば、約 1.35 となるであろう。このことを考慮すれば、A形およびB形結晶のスペクトルから N-H または N-D 面外変角振動吸収帯を容易にえらび出すことができる。C=O 面内変角振動吸収帯は、付近に水素原子に関係した面内振動吸収帯が無い故、重水素化による移動は期待されない。最後に C=O 面外変角振動吸収帯は、水素面外変角振動吸収帯の重水素化による移動の影響をうけるため、重水素化に際して僅かに移動するものと期待される。表一図に示した赤外吸収スペクトルにおいて、 900 cm^{-1} 以下の吸収帯の重水素化による変化を検討すれば次のようである。

A形： 水素化合物では、 836 および 816 cm^{-1} にピークをさつ二重帯の他に、 645 、 604 および 560 cm^{-1} に比較的鋭い三本の吸収帯が観測される。重水素化すれば、最初の二重帯は完全に消失し、 645 cm^{-1} の吸収帯は巾と強度を増す。また 604 cm^{-1} の吸収帯が 599 cm^{-1} に移動し、 560 cm^{-1} の吸収帯の低波数側、約 548 cm^{-1} に肩が現われる。水素化合物の 836 および 816 cm^{-1} の二重帯が N-H 面外変角振動に帰属されること

およびこれに、対応する重水素化合物の $N-D$ 面外変角振動吸収帯が 645 cm^{-1} にあることは明らかである。水素化合物の 645 cm^{-1} の吸収帯は、重水素化合物では市広い $N-D$ 面外変角振動吸収帯に掩われるため、重水素化による移動が明らかでないからしばらくおき、 560 cm^{-1} の吸収帯が重水素化によって肩を生ずるのは、水素化合物ではこの吸収帯が二本の吸収帯の重なりであって、重水素化によって一本だけ移動して重なりが解けたためであると解釈される。したがって重水素化により僅かに移動する吸収帯としては 604 および 560 cm^{-1} の二本があることになる。さきの考察にしたがい、これらを $C=O$ 面外変角振動吸収帯と帰属すれば、水素化合物の 645 cm^{-1} の吸収帯と 560 cm^{-1} の吸収帯の重水素化で移動しない成分は $C=O$ 面内変角振動に帰属され、トランス-シス形から予想されるものと完全に一致する結果を得る。

B形：水素化合物では 739 cm^{-1} に市広い中等程度の吸収帯、 625 cm^{-1} と 523 cm^{-1} に二本の鋭い吸収帯が観測される。重水素化によって 739 cm^{-1} の吸収帯は消失し、 625 cm^{-1} および 523 cm^{-1} の吸収帯の荷波数側、それぞれ 640 cm^{-1} および 547 cm^{-1} の位置に新しい吸収帯が現われる。 739 cm^{-1} の吸収帯が $N-H$ 面外変角振動吸収帯であることは明らかなので、重水素化合物の $N-D$ 面外変角振動吸収帯は波数比の理論値から考えて、 547 cm^{-1} に現われた吸収帯に帰属される。 625 cm^{-1} の吸収帯が重水素化で二本に分裂するのは、A形の場合と同じく、水素化合物における二本の吸収帯の重なりが、重水素化による一成分の移動に伴って解消したものと解釈される。このようにして、重水素化で移動しない 625 および 523 cm^{-1} の二本の $C=O$ 面内変角振動吸収帯と重水素化で 625 cm^{-1} より 640 cm^{-1} に移動する一本の $C=O$ 面外変角振動吸収帯が帰属された。この数は又一表から判るように、トランス-トランス形から予想されるものと完全に一致する。

以上、KBト領域の吸収帯の重水素化による変化を検討して、A

形およびB形結晶の分子形を明らかにすると共に、この領域のすべての吸収帯の帰属をおこなった。結果をまとめて表に示す。これらの帰属は、ジアセトアミドの関連化合物たるN-メチルアセトアミドの対応する吸収帯の波数³⁾と近接した位置にあり、以上の結論が妥当なことを示しているが、さらに、同位元素置換体に関する *Teller-Redlich* の振動数の積の法則によって、この帰属の妥当性を確かめることができる。ジアセトアミドとジアセトアミド-d の場合、トランス-シス形とトランス-トランス形の赤外活性面外

表 KBr 領域の変角振動数

	A 形	B 形	<i>N-Methylacetamide</i>
水素化合物			
π_{N-H}	$\begin{cases} 836 \\ 816 \end{cases}$	739	725
$\delta_{C=O}$	645	625	627
"	560	523	—
$\pi_{C=O}$	604	625	600
"	560	—	—
重水素化合物			
π_{N-D}	645	547	510
$\delta_{C=O}$	645	625	627
"	560	523	—
$\pi_{C=O}$	599	640	627
"	548	—	—

註: δ : 面内変角振動

π : 面外変角振動

振動に関する積の法則はそれぞれ次の形をとる。

$$\frac{\prod \nu(A'')}{\prod \nu'(A'')} = \left(\frac{m_D M I_X I_Z}{m_H M' I_X' I_Z'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

(12)

$$\frac{\prod \nu(B_2)}{\prod \nu'(B_2)} = \left(\frac{m_O M I_x}{m_H M' I_x'} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

ここでダッシュを付した文字は重水素化合物に関する量である。
 ν は振動数で、連葉積は括弧内に示された対稱種に属するすべての振動数に関してとる。ここでは赤外活性の面外振動数がこれに当る。
 m_H , m_O はそれぞれ水素および重水素原子の質量, M は全分子の質量, I_x , I_x' は分子面 (x, y 面) 内にある慣性主軸のまわりの慣性能率である。トランス-トランス形では x 軸は二面軸に直交するようにとってある。慣性能率の計算に際して、結合間隔は $C-N = 1.32 \text{ \AA}$, $C=O = 1.21 \text{ \AA}$, および $CH_3-C = 1.54 \text{ \AA}$ とし, CH_3 は質点として取扱ひ、原子価角はすべて 120° とした。これらの値は N-メチルアセトアミドの基準振動計算に際して採用された値である⁽¹⁴⁾。実験値の計算には表二に示した振動数のみを用いた。A 形の ν_{N-H} としては二重帯のピークの平均値 856 cm^{-1} を用いた。計算結果を表三に示す。吸収帯の巾広さや重なりによる実験値

表三 値の法則

結晶形	分子形	対称種	$\prod \nu / \prod \nu'$	
			理論値	実験値
A	トランス-シス	A''	1.38	1.34
B	トランス-トランス	B ₂	1.38	1.32

の誤差から考えて、略々満足すべき一致が得られていることが判る。

以上 KBr 領域の吸収帯についておこなったような詳細な解析を NaCl 領域の吸収帯に対しておこなうためには、ジアセトアミドの A 形および B 形結晶に関するデータだけでは不十分である。しかしながら A 形および B 形結晶における分子形が明らかになったため、これらの赤外吸収スペクトルを用いて、他の非環式イミドあるいはジアセトアミド自身の他の測定条件下における分子形を、その

赤外吸収スペクトルから推定することが可能となった。第二章以下においては、常にこのことを利用しつつ考察を進めることとする。

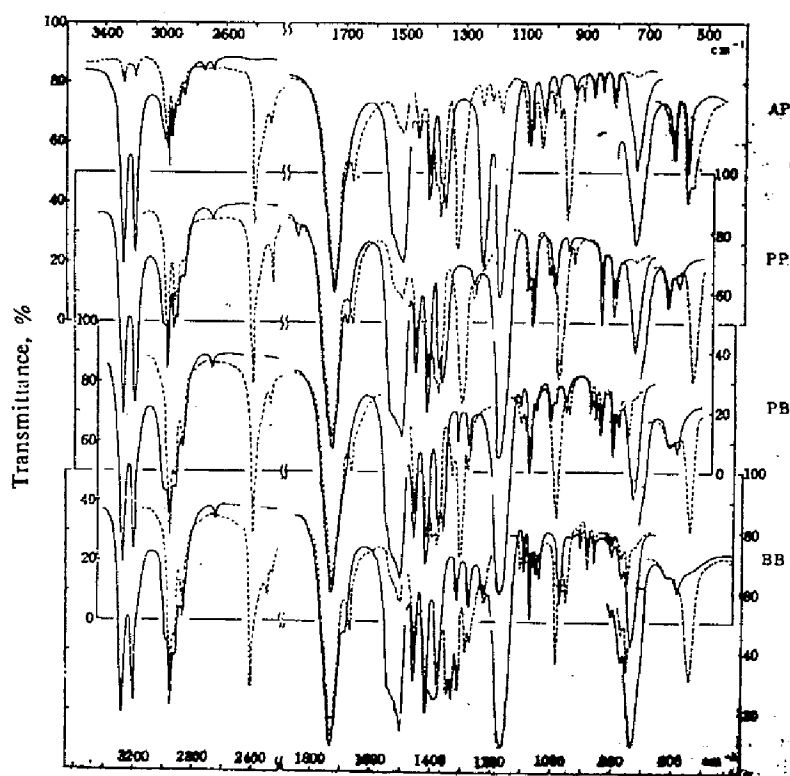
第二章 ジアセトアミド高級同族体結晶

の赤外吸収スペクトル

官能基の特性吸収帯を帰属するには、同一官能基をもつ一連の同族列化合物の赤外吸収スペクトルを数多く測定して、共通に観測される吸収帯を見付け出す方法が最も基本的なものである。既にエステル⁽¹⁾、脂肪酸⁽²⁾については、この方法による信頼すべき研究がおこなわれているが、窒素を含む官能基については、このような研究例は殆どなされていない。着者は非環式イミドの *NaCl* 領域の特性吸収帯を解析するため、*Polya* の非環式イミド合成法⁽¹⁰⁾ によって *N*-アセチルプロピオンアミド、ジプロピオンアミド、*N*-プロピオンル-*n*-ブチルアミドおよびジ-*n*-ブチルアミドの四種の非環式イミドを合成し、これらの *N*-重水素化合物と共に赤外吸収スペクトルを測定した。本章では結晶状態の赤外吸収スペクトルに関して得られた知見を述べる。

第一节 イミド基の特性振動

本章で取扱う四種の脂肪族非環式イミドは、再結晶溶媒として水、エタノール、エーテル、クロロホルムおよび四塩化炭素のいずれを用いた場合でも析出した結晶の赤外吸収スペクトルに相違は認められなかった。これら四種の非環式イミドの赤外吸収スペクトルは互に類似した波数、強度および形状をもついくつかの吸収帯を示している。その振子をオ二図に示す。ここで 3250 cm^{-1} 、 3190 cm^{-1} の鋭い二本の吸収帯、 1730 cm^{-1} 付近の強い吸収帯などは、いずれもジアセトアミドB形結晶に特徴的に現われていたものであり、これらの高級同族体の結晶中での分子形が、B形結晶中のジアセトアミドの分子形と同一であることを示している。前章で述べたように、この分子形はトランス-トランス形と考えられる。一般に *NaCl* 領域に現われる吸収帯は多いが、ジアセトアミドB形



オ 2 図 高級非環式イミドおよび *N*-重水素化合物の赤
外吸収スペクトル

実 線 : 水素化合物

点 線 : 重水素化合物

($3600 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ および $1480 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$)

H.C.B. パースト

($1900 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ および $1200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)

Nujol パースト

AP : *N*-アセチルフロピオンアミド

PP : ジフロピオンアミド

PB : *N*-フロピオニル-*n*-ブチルアミド

BB : ジ-*n*-ブチルアミド

結晶および四種の高級同族体結晶に共通に現われる吸収帯の数は限

られており、これらを共通の官能基たるイミド基の特性振動に帰属することは困難ではない。振動数が $NaCl$ 領域にあるイミド基の特性振動の数と予想される波数範囲を次表に示す。

表四 $NaCl$ 領域の特性振動の数と領域

	水素化合物	重水素化合物	領域
N-H 伸縮	1	0	3000 ~ 3300
N-D 伸縮	0	1	2200 ~ 2500
C=O 伸縮	2	2	1650 ~ 1800
C-N 伸縮	2	2	1600 ~ 1100
N-H 面内変角	1	0	1600 ~ 1100
N-D 面内変角	0	1	1000 ~ 800

イミド基の特性吸収帯を帰属する際に参考にされるものはモノ置換アミド基-CONH-の特性吸収帯である。これら二種類の原子団は、全く同種の特性振動をもっており、唯その数が一部異なっているだけである。モノ置換アミドの中で、特に *N*-メチルアセトアミドについては詳細な研究がおこなわれ、すべての吸収帯の帰属が明らかになっている⁽⁴⁾。ジアセトアミド β 形および高級同族体結晶の赤外吸収スペクトルに共通に現われる吸収帯は、その大略の位置、強度、数および重水素化の際の挙動の意に關し、*N*-メチルアセトアミドの特性吸収帯により対応を示している。このことはイミド基の特性吸収帯に寄与する振動型が、対応するモノ置換アミド基の特性吸収帯に寄与する振動型と類似していることを意味する。2000 ~ 400 cm^{-1} に出現するモノ置換アミドの特性吸収帯はアミド I ~ VI 吸収帯と命名され、このうち重水素化によって波数の変わったものにはダッシュを付して呼ばれているので、比較の便宜上、対応するイミドの特性吸収帯をイミド I ~ VI および II', III', V', VI' と呼んで区別することとした。これらの振動数と大略の強度を、*N*-メチルアセトアミドの対応する特性吸収帯の値と共に表五に示し、個々の特性吸収帯について順次検討をおこなう。

オ二節 イミド I 吸収帯

ジアセトアミド B 形および高級同族体結晶（以下これらを総稱して B 形の晶と呼ぶ）では、水素化合物、重水素化合物共に 1735 cm^{-1} 付近に強い吸収帯をもつ。この吸収帯は明らかに $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動にもとづくものであり、以後イミド I 吸収帯と名付ける。

このように高い $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動数は既に二、三の芳香族アミンのジアシル体について報告されており⁽¹⁸⁾、 $-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$ 系の $\text{C}=\text{O}$ 結合の二重結合性が高いためとされている。イミドには二個の $\text{C}-\text{O}$ 結合があるため、その伸縮振動の自由度は三であって、他のジカルボニル化合物、例えば酸無水物と同様に $6\text{ }\mu$ 領域に二本の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動吸収帯が期待される。一般に、同等な二個の $\text{C}-\text{O}$ 結合をもつ

オ五表 トランス-トランス形イミド基の特征吸収帯

水素化合物

	AA	AP	PP	PB	BB	MA**
Imide I	1734	1734	1736	1737	1733	1653
Out-of-phase $\nu_{\text{C}=\text{O}}$	(1690) [†]	(1690)	1690	(1690)	1695	
Imide II	1505	1504	1504	1507	1503	1567
$\nu_{\text{C}-\text{N}-\text{C sym}}$	1295	—	1263	—	1230	—
Imide III	1236	1240 1180	1180	1180	1167	1299
Imide IV	625 523	609 559	614	616	620	627
Imide V	739	734	732	733	733	725
Imide VI	(625)	(609)	(614)	(616)	(620)	600

重水素化合物

Imide I	1734	1734	1736	1737	1733	1642
Out-of-phase $\nu_{\text{C}=\text{O}}$	1675	1674	1673	1674	1673	

(オ五歳つさき)

Imide II'	1348	—	—	—	1348	—
	—	1329	—	1334	1332	1475
	—	—	1304	1307	1314	—
$\nu_{C-N-C \text{ sym.}}$	1295	—	1263	—	1230	—
Imide III'	951	969	986	987	985	960
Imide IV	625	609	—	—	—	627
	523	559	—	—	—	—
Imide V'	547	541	540	542	542	510
Imide VI'	640	620	—	—	—	—

括弧内の振動数は他の吸収帯に重なっているものを示す。

AA : ジアセトアミド (B 形)

AP : N-アセチルフロピオンアミド

PP : ジフロピオンアミド

PB : N-フロピオニル-N-メチルアミド

BB : ジ-N-メチルアミド

MA : N-メチルアセトアミド

化合物では $C=O$ 伸縮振動は同位相のものと逆位相のものの二つに分れる筈である。 $C=O$ 伸縮振動における双極子能率の変化ベクトル (これを振動の遷移能率という) の方向は結合の方向そのものに殆ど一致すると考えてよい。吸収帯の強度は、その吸収に寄与する振動の遷移能率の大きさの二乗に比例する故、ジカルボニル化合物の同位相および逆位相振動吸収帯の強度比は次のようにして求められる。

今、オ3図において、

θ : 二個の $C=O$ のなす角

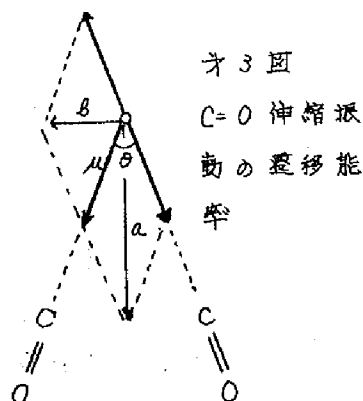
μ : 一個の $C=O$ の伸縮による遷移能率

a : 同位相振動による遷移能率

b : 逆位相振動による遷移能率

とすれば

$$a = 2\mu \cos \frac{\theta}{2}, \quad b = 2\mu \sin \frac{\theta}{2}$$



であるから

$$\frac{\text{逆位相振動吸収帯の強度}}{\text{同位相振動吸収帯の強度}} = \left(\frac{b}{a}\right)^2 = \left(\tan \frac{\theta}{2}\right)^2 \quad (1-3)$$

となる。例えば、炭酸ガス分子の場合、 $\theta = 180^\circ$ であるが、同位相（対稱）伸縮振動は赤外不活性、すなわち（1-3）式において分母は零となる。B形結晶のうちジフロピオンアミドは 1690 cm^{-1} に弱い吸収帯を示し、ジ-N-フルアミドは 1695 cm^{-1} に荷を示す。重水素化すればこれらは消失し、代りに 1675 cm^{-1} に明瞭な小吸収帯が現われる。この 1675 cm^{-1} の小吸収帯は他のすべてのB形結晶重水素化合物にも観測される。このことから、 1690 cm^{-1} の吸収帯が、すべての水素化合物B形結晶に存在することが推論される。以上述べたC=O伸縮振動吸収帯の強度と重水素化に際しての挙動は、同等なC=Oをもつトランス-トランス形モデルにもとづき帰属をおこなうことによってのみ合理的に説明される。すなわち、イミドI吸収帯（ 1735 cm^{-1} 付近）は同位相振動吸収帯であり、この他は水素化合物では 1690 cm^{-1} 付近、重水素化合物では 1675 cm^{-1} 付近に逆位相C=O伸縮振動による小吸収帯があることになる。逆位相振動は後述する水素面内変角振動と同じ対称性をもつ故、重水素化に際してこの振動による吸収帯のみが移動するのは、このモデルからの予想と全く一致するところである。さらに 1735 cm^{-1} の吸収帯と 1690 乃至 1675 cm^{-1} の吸収帯の強度比を（1-3）式と比較して θ が殆ど 0° に近いうこと、すなわちトランス-トランス形モデルが妥当であることが判る。

ここで振動の対称性に関して一言しておく。点群 C_{2v} に属する平面分子の面内振動は二面軸（トランス-トランス形イミドではN-H結合と一致する）に関して対称な振動と逆対称な振動の二種類があり、前者を対称種 A_1 に属する振動、後者を対称種 B_1 に属する振動と呼ぶ。C=O伸縮振動の場合は、同位相のものが A_1 、逆位相のものが B_1 である。

第三章 イミド II および II' 吸収帯

すべてのβ形結晶に観測される 1500 cm^{-1} 付近の市な吸収帯をイミド II 吸収帯と呼ぶ。

この吸収帯はトランス形モノ置換アミドのアミド II 吸収帯に対応し、同様に望水素化で消失する。前章において、この吸収帯がジアセトアミド A 形結晶にも存在することを述べ、このことから A 形およびβ形結晶におけるイミド基がトランス形 $-\text{CONH}-$ 部分構造をもつことを推定した。ここではトランス-トランス形イミドについて、この吸収帯の振動数と振動型に関するくわしい考察をおこなう。モノ置換アミドのアミド II 吸収帯の場合と比較検討する。アミド II 吸収帯の振動型については、多くの研究者の詳細な研究^{1,2,3,7)}の結果、N-H 面内変角振動と C-N 伸縮振動のカップリングした振動型をもつことが明らかにされている。したがって、イミド II 吸収帯に対してと同様な振動型を考えればよいのであるが、イミドでは C-N 結合が二個あるので導橋が少しく異なっている。トランス-トランス形のように二面軸をもつ構造では、二個の C-N 伸縮振動は C=O 伸縮振動の場合と同様に、逆対称、対称の二つの振動となる。このうち N-H 面内変角振動とカップリングし得るのは、それと同じ対称性をもつ（対称性 B₁ に属する）逆対称伸縮振動だけである。したがってトランス-トランス形イミドのイミド II 吸収帯は、N-H 面内変角振動と C-N-C 逆対称伸縮振動のカップリングした振動に帰属されることか判る。この吸収帯の波数は、N-メチルアセトアミドのアミド II 吸収帯（ 1567 cm^{-1} ）に比し低波数側にあり、前節のイミド I 吸収帯がアミド I 吸収帯より高波数であるのとは逆になっている。このことは、 $-\text{CONH}-$ または $-\text{CONHCO}-$ 基においては C=O の結合次数が高くなる程 C-N の結合次数は低くなるという一般則からの予想と一致している。

トランス-トランス形イミドにおいては、イミド II 吸収帯に関係していない C-N-C 対称伸縮振動による吸収帯が観測される筈である。第二章で述べた C=O 伸縮振動の強度比に関する（1-3）式を C-N-C 伸縮振動の場合に適用すれば、C-N-C の原子価角は約 120° であ

る故、対稱伸縮振動吸収帯は可成り弱いと期待される。また、この吸収帯は対称種 A_1 に属する故、重水素化で移動しない筈である。このことから、ジアセトアミドの 1295 cm^{-1} 、ジフロピオンアミドの 1260 cm^{-1} およびジ- n -ブチルアミドの 1230 cm^{-1} の弱い吸収帯をこの振動に帰属した。ジアセトアミドの場合、この領域に出現すべき吸収帯は他には考えられないので、この帰属は妥当と考えられる。

B形結晶重水素化合物では、 $1300 \sim 1360\text{ cm}^{-1}$ の領域に、モノ置換アミドのアミド II' 吸収帯に対応するイミド II' 吸収帯が現われる。この吸収帯は、水素化合物における C-N-C 逆対称伸縮振動と N-H 面内変角振動とのカップリングが重水素化により解消して、C-N-C 逆対称伸縮振動吸収帯がその本来の位置に現われたものである。高級非環式イミドでは、メチレン基の縦ゆれ振動がこの附近に吸収帯を現わすので、この振動とのカップリングまたは吸収帯との重なりが起り、イミド II' 吸収帯の波数や形状に僅かの相違が観察される。特にジ- n -ブチルアミド- α のイミド II' 吸収帯は先端が三つに分裂している。モノ置換アミド重水素化合物のアミド II' 吸収帯は主として C-N 伸縮振動の寄与をうけているものである。一方、イミドの本来の C-N 伸縮振動数としては、C-N-C 逆対称および対称伸縮振動数の平均をとればよい。ジアセトアミドにおけるイミド II' および C-N-C 対称伸縮振動数を平均すれば

$$\frac{1}{2} (1348 + 1295) = 1322\text{ cm}^{-1}$$

となり、 N -メチルアセトアミド- α のアミド II' 振動数 1475 cm^{-1} より可成り低く、イミドの C-N 結合次数がアミドの C-N 結合次数より小さいことをよく示している。

第四節 イミド III および III' 吸収帯

ジアセトアミド B 形結晶に観測された 1236 cm^{-1} の強い吸収帯は、 N -アセチルフロピオンアミドでも同様に 1240 cm^{-1} に現われる。

この化合物はさらにもう一本の強い吸収帯を、 1180 cm^{-1} に示す。

他のアセチル基をもたない高級アミドは 1180 cm^{-1} の吸収帯だけを示すようになる。これらの吸収帯をイミドⅢ吸収帯と呼ぶ。イミドⅢ吸収帯は重水素化で消失するので、 $N-H$ 面内変角振動の寄与を受けていることは明らかである。すなわち、 $N-H$ 面内変角振動は $C-N-C$ 非対称伸縮振動とカップリングして、イミドⅡおよびⅢ吸収帯を出現せしめていると解釈される。一方、重水素化合物では $990 \sim 950\text{ cm}^{-1}$ に中等強度の新しい吸収帯が現われるが、これは主として $N-D$ 面内変角振動にもとづく吸収帯であり、対応するモノ置換アミドの場合にならって、イミドⅢ吸収帯と呼ぶのが適当である。

N -アセチルフロピオンアミドのみが二本のイミドⅢ吸収帯を示す事実は次のように解釈される。トランス-トランス形イミド分子は両側のアシル基を同一としたときにはじめて C_{2v} の対称をもつものであるから、アセチル基と高級アシル基とを同一と見なし得る場合と見なし得ない場合は区別して考えなくてはならない。例えば $C=O$ 伸縮振動に関しては多くのアシル基は殆ど同一の挙動を示すが、 $RCO-X$ 型構造の $C-X$ 伸縮振動に関してはアセチル基と高級アシル基との間に明らかな相違のある場合がある。脂肪酸エステルはその典型的な例である。したがって、トランス-トランス形イミドにおいても、 N -アセチルフロピオンアミドを C_{2v} 対称で近似することは、 $C-N$ 伸縮振動に注目する限り妥当ではなくなる。このような事情によって、この分子では二個の $C-N$ 伸縮振動はいずれも $N-H$ 面内変角振動とカップリングし得るので、カップリングの結果現われる吸収帯が三本（イミドⅡ一本、イミドⅢ二本）あるのは不合理ではない。その代り、当然この分子では $C-N-C$ 対称伸縮振動に対応する吸収帯が見出されていない。 N -フロピオニル- α -ブチルアミドも厳密には C_{2v} とは言えないが、フロピオニル基と α -ブチリル基との相違は、イミド基の特性吸収帯に注目している限り無視してよいと考えられる。これはフロピオン酸エステルと脂肪酸エステルとが殆ど同一のエステル特性吸収帯を示すことから予想される¹¹⁾。

脂肪酸エステルの 1200 cm^{-1} 付近の特性吸収帯と、対応する非環式イミドのイミドⅢ吸収帯とは波数及び強度の点でよく類似した性質を示す。すなわち波数はアセチル体 1240 cm^{-1} 、高級アシル体 1180 cm^{-1} 付近であり、強度はいずれも $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動吸収帯に略々匹敵する程度である。このことは、今後脂肪酸誘導体の特性吸収帯を総合的に取扱う際に留意すべき点であると言えよう。重水素化合物のイミドⅢ吸収帯は、アシル基の種類によって $950\sim 990\text{ cm}^{-1}$ の範囲の種々波数を持ち、アルキル基の振動、例えば $\text{C}-\text{C}$ 伸縮、 CH_3 横ゆれ振動などとカップリングしていることを示す。イミドⅢ振動数のばらつきが、このカップリングの相違によるものである。N-D 面内変角振動の力の定数の相違によるのではないことは、後に述べる同族列に関する和の法則の適用によって証明することができる。

オ五節 KBr 領域の特性吸収帯

シアセトアミドB形結晶において見出された水素化合物の 739 cm^{-1} の吸収帯 (N-H 面外変角振動) および重水素化合物の 547 cm^{-1} の吸収帯 (N-D 面外変角振動) は、殆ど同じ強度、位置、形状をもって、高級同族体結晶にも見出され、これらの吸収帯がイミド基の特性吸収帯であることおよび高級同族体結晶中の分子形がシアセトアミドB形の場合と同一であることの有力な根拠を与えている。

モノ置換アミドの特性吸収帯との対応から、水素化合物の 735 cm^{-1} 付近および重水素化合物の 535 cm^{-1} 付近の吸収帯をそれぞれイミドⅤおよびⅤ'吸収帯と呼ぶこととする。モノ置換アミドのイミドⅤ吸収帯は、能種変化のような分子間力の影響の変化に対し極めて敏感に移動することが知られており、シアセトアミドにおいても、A形とB形とでこの吸収帯の波数がいちじるしく異なっていることをオ一章で指適した。しかるにB形結晶同族で

あれば、この吸収帯はアシル基の相違の影響を殆んど受けていない。このことから、B形結晶内における分子間力は、アシル基の変化に

によって変化しないような形式によって作用していることが判る。

高級同族体における $C=O$ 変角振動吸収帯は弱く巾広いため、重水素化による移動が不明瞭であつて、直接に面外、面内の区別を確認することはできなかった。ここに明らかなのは、ジアセトアミドB形結晶の $C=O$ 面内変角振動（イミドIV）吸収帯の一本が出現する位置（ 580 cm^{-1} 付近）に、高級同族体が吸収を示さないことである。これは第一章で与えたジアセトアミドB形結晶の $C=O$ 変角振動吸収帯の帰属を支持する事実と見られる。なぜなら、高級同族体において $C=O$ 面内変角振動吸収帯の強度が減少乃至消失することは他の脂肪酸誘導体（エステル、無水物、一級アミド等）においても認められているからである。

才六節 $C-H$ 変角振動吸収帯

脂肪酸誘導体の $C-H$ 変角振動吸収帯のうち、 CH_3 非対称変角、対称変角および CH_2 はさみ振動吸収帯は、これらの原子団が $C=O$ 基に隣接しているか否かによって、出現する位置が殆ど決まっている。B形結晶において、これらの吸収帯は $\alpha-CH_3$ または $\alpha-CH_2$ 基の有無に加じて、予想される位置に規則正しく現われている。その振動数と帰属を才六表に示す。これらの吸収帯のうち、二個の $\alpha-CH_2$ 基をもつ化合物の $\alpha-CH_2$ はさみ振動吸収帯は、他の $C-H$ 変角振動吸収帯のいずれよりも強く鋭く現われ、特徴的である。この吸収帯について後に二色性および各種変化に関する考慮を加えることとする。

表六 C-H 変角振動吸収帯

	AA	AP	PP	PB	BB*
α -CH ₃ 非対稱**	1425	1419	—	—	—
α -CH ₃ 対 稱	1372	1380	—	—	—
α -CH ₂ はさみ	—	(1419)	1420	1423	1415
β -または γ -CH ₃ 非対稱	—	1458	1459	1460	1460
β -または γ -CH ₃ 対 稱	—	(1380)	1384	1380	1378
β -CH ₂ はさみ	—	—	—	(1460)	(1460)

*略号については表五の註を参照。

** α , β , γ は C=O 基から見たメチルまたはメチレン基の位置を示す。

第三章 非環式イミドB形結晶の赤外 二色性

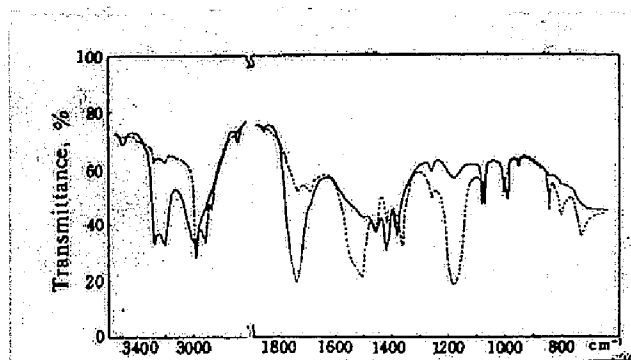
赤外二色性の測定による吸収帯の帰属法は、特にトランス-トランス形イミドのように高い対称性をもつ分子から成る結晶に対して、確實且つ容易におこなうことができる。トランス-トランス形イミドは点群 C_{2h} をもち、その赤外活性振動は、その対称性によって、 A_g , B_g , および B_u の三つの対称種に分類される。今、分子面に垂直な方向から偏光赤外線を入射する場合、偏光の電気ベクトルの方向と分子の二重軸とのなす角を θ とすれば、 A_g 振動の吸収強度は、 $\cos^2 \theta$ に比例し、 B_g 振動の吸収強度は $\sin^2 \theta$ に比例する。また B_u 振動の吸収強度は、垂直入射光に対しては偏光の如何に拘らず零であつて、この振動が吸収として現われるためには入射光の方向が、分子面に対し傾いていることを要する。

したがって、一定の方向に排列された分子から成る結晶に偏光赤外線を入射させて吸収スペクトルを測定すると、各吸収帯はその対称性にしたがって特有の二色性を示し、これによって結晶構造および吸収帯の帰属に関し多くの知見を得ることができる。鎖状の分子間水素結合をもつ結晶は、多くの場合、水素結合でつながる分子鎖の伸びる方向に成長することが経験的に知られているので、結晶を観察して分子の排列方向を指定することができ、吸収帯帰属の確認のためには、この方法が特に有効となる。

著者は常温でトランス-トランス形分子が安定な結晶をつくると考えられるジプロピオンアミドおよび N-アセチルジプロピオンアミドにつき、赤外二色性の測定をおこない、オニ尊に与えた帰属を確認することができた。また重水素化や二色性実験結果を検討し、B形結晶における N-H 伸縮振動吸収帯が二本に分裂する原因が FERM1 共鳴であることを明らかにした。

オ-節 ジフロピオンアミドの赤外二色性

溶融状態から析出させたジフロピオンアミド結晶の偏光赤外線による吸収スペクトルをオ四四に、各吸収帯の二色性をオ七表に示す。これより、オ二章を帰属したジフロピオンアミドの *Nall* 領域の特性吸収帯の二色性はこれらの吸収帯と密接な関係をもっていることが判る。すなわち、対稱種 A_1 に属する吸収帯は平行二色性を、



オ四四 ジフロピオンアミドの赤外二色性

実線：平行偏光

点線：垂直偏光

オ七表 ジフロピオンアミドの赤外二色性

振動数	二色性*		帰属(対稱種)
	\parallel	\perp	
3500	w	—	$1736 \times 2 (A_1)$
3280	VS	—	$\nu_{N-H} (A_1)$
3200	VS	—	$1690 + 1504 (A_1)$
3005	sh	—	$1504 \times 2 (A_1)$
2992	S	S	$\nu_{CH_3} (A_1, B_1)$
2948	—	sh	$\nu_{CH_2 antisym.}$
2923	—	m	
2875	—	w	
2693	w	—	$1504 + 1180 (A_1)$

(★ 表つぎ)

1736	VS	VW	Imide I (A ₁)
1690	Sk	W	$\nu_{C=O}$ out-of-phase (B ₁)
1504	—	VS	Imide II (B ₁)
1459	m	m	δCH_3 asym. (A ₁ , B ₁ , B ₂)
1420	S	W	CH ₂ bend. (A ₁ , B ₁)
1384	m	Sk	δCH_3 sym (A ₁ , B ₁)
1367	—	S	CH ₂ Wag. Imide II, III, B ₁
1180	W	VS	Imide III (B ₁)
1080	—	W	} ν_{C-C} CH ₂ rock CH ₂ rock
1075	m	—	
1009	—	W	
994	m	—	
955	W	W	
843	—	W	
806	—	W	} Imide V (B ₂)
732	—	W	

* || 平行偏光

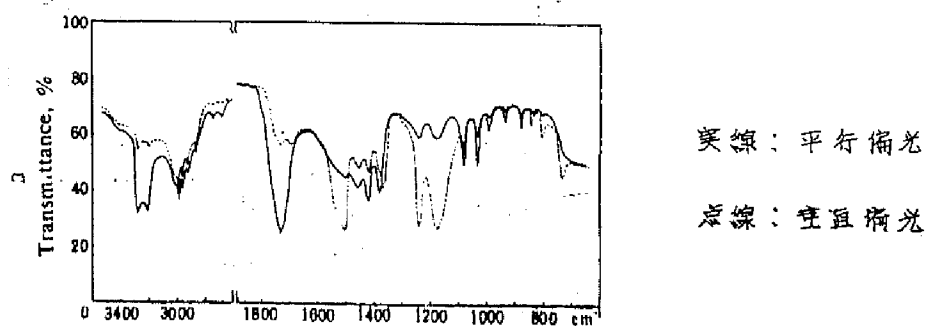
⊥ 垂直偏光

対稱種 B₁ および B₂ に属する吸収帯は垂直二色性を示す。さきに述べた考察にもとづいてこの事実を解釈すれば、試料結晶の構造について次の事柄が知られる。(1) 各分子の二面軸 (N-H 結合の方向) は結晶の伸長方向に一致する。(2) 入射光の方向に垂直でない分子面をもつ分子がある。オニの事情は、単位格子が互に平行な分子面をもつ分子だけから構成されている場合でも、結晶試料の配向が一軸性であるならば成立する。したがって、この結果から結晶内の分子の排列を一義的に決定することはできないが、分子がトランス-トランス形であること及び吸収帯の帰属の正しいことについては充分な確証が得られたと言ふべきであらう。二色性の測定

からは、アルキル基に関する吸収帯について重水素化合物の測定によって得られなかった知見がいくつか得られている。その一つはC-H伸縮振動吸収帯の帰属であって、二色性と各振動の対称性からオ七表に記したような妥当な結果が得られた。次にCH₂はさみ振動吸収帯の二色性をトランス-トランス形からうまく説明することができる。CH₂基一個のはさみ振動の遷移能率は原子価角H-C-Hを二等分する方向にある。この方向が二個のCH₂基について一致しているならば、同位相振動(A₁)吸収帯が逆位相振動(B₁)吸収帯よりも強度が大になる筈である。実際には、1420 cm⁻¹の吸収帯は結晶伸長方向に平行な偏光を強く吸収し、上記の予想の正しいことを示している。最後に1100~800 cm⁻¹の領域の吸収帯の二色性を重水素化の実験結果と比較して、次のような簡単な事実を見出だすことができる。すなわち、重水素化で移動する吸収帯は垂直二色性、移動しない吸収帯は平行二色性を示している。これは、重水素化の影響を受けるのはB₁またはB₂に属する吸収帯だけであるという点群C_{2v}からの要請を充分満足する結果と言える。

オ二節 N-アセチルフロピオンアミドの赤外二色性

ジフロピオンアミドの場合と同一の条件で測定したN-アセチルフロピオンアミドの偏光赤外吸収スペクトルをオ五図に、二色性をオ



オ五図 N-アセチルフロピオンアミドの赤外二色性

八表に示した。

オハ表 N-アセチルプロピオンアミドの赤外二色性				
振動数	二色性*		帰属(対稱性)	
	//	⊥		
3280	VS	W	ν_{N-H}	(A')
3200	VS	W	1690 + 1505	(A')
3000	Sh	sh	1504 x 2	(A')
2978	m	m	ν_{CH_3}	
2960	m	m	ν_{CH_2}	
2920	W	W		
2875	W	W		
2750	W	-	1504 + 1240	(A')
2690	W	-	1504 + 1180	(A')
1734	VS	W	Imide I	(A')
1690	-	W	$\nu_{C=O}$ Out-of-phase	(A')
1504	VW	VS	Imide II	(A')
1458	m	W	δ_{CH_3} asym	
1419	m	W	CH ₂ bend	
1380	m	sh	δ_{CH_3} sym	
1370	-	S	CH ₂ wag	
1240	W	VS	Imide III	(A')
1180	W	VS	Imide III	(A')
1081	m	W	ν_{C-C} CH ₃ rock CH ₂ rock	
1035	m	W		
994	W	VW		
938	W	VW		
879	W	W		
845	VW	W		
808	VW	W		

(オハ表 つぎ)

733 - W Imide V (A')

* オ七表の註参照

トランス-トランス形ジフロピオンアミド分子が全体として厳密に点群 C_{2v} の対称性をもつものと異なり、*N*-アセチルジフロピオンアミドの対称性と赤外二色性との関連を追求するには、次のような特殊性を考慮しなくてはならない。(1) 官能基(イミド基)のみに注目し、両端のアルキル基(メチル基とエチル基)の相違を無視すれば分子の点群は近似的に C_{2v} となる。(2) アルキル基の相違を考慮に入れるときは、二重軸は除外され、分子の点群は C_s となる。この事情は *N*-アセチルジフロピオンアミドの赤外二色性によく反映している。すなわち、イミド基の特性吸収帯の二色性はジフロピオンアミドの場合とよく一致しているが、アルキル基部分の振動による吸収帯の二色性は異なった特徴を示す。 $1100 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の領域に現われる吸収帯はすべてアルキル基の振動に由来するものであるが、これらの吸収帯については、重水素化の影響と二色性との間、ジフロピオンアミドの場合に見られたような簡単な関係が成立しない。もしβ形結晶中で分子がトランス-シス形をとっているならば、両端のアルキル基が同種であると異種であると問はず、分子の点群は C_s となり、ジフロピオンアミドと *N*-アセチルジフロピオンアミドの赤外二色性に、上に述べたようないちじろしい相違が現われるとは考え難い。したがって、二色性に関する実験結果は、分子の官能基部分が、対称的な構造(トランス-トランス形)をもつと考えてはじめて合理的に説明されるものである。

オ三節 N-H伸縮振動とFERMI共鳴

一般に水素結合に関与しているN-HまたはO-H基の水素伸縮振動吸収帯の形は複雑な場合が多く赤外吸収スペクトル解析上の一つの問題点となっている。例えば、通常のモノ置換アミドのN-H伸縮

振動吸収帯は強弱二個のピークより成っており、これに対して従来より種々の説明が試みられてきたが¹⁾、最近に至り、二個のピークの生ずる原因がFERMI共鳴であることが明らかにされた¹⁸⁾。着着の測定した種々のイミドの中にもN-H伸縮振動吸収帯が単純な形をしているものは無かったのであるが、特に非環式イミドB形結晶においては、この吸収帯は鋭い二本のピークより成立っていてきわめて特徴的である。ここでは、重水素化および二色性に関する実験結果にもとづいて、このB形結晶のN-H伸縮振動吸収帯の分裂の原因を平面トランス-トランス形構造から説明することとする。水素伸縮振動吸収帯の分裂の原因として考えられるのは、1) 結晶場における分子間相互作用、2) 倍音または結合音とのFERMI共鳴、3) 二種以上の形式による水素結合の存在、である。

重水素化合物B形結晶の $2500 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ の領域に現われるN-D伸縮振動吸収帯は鋭い一本のピークより成っており分裂は観測されない。したがって水素化合物に見られるN-H伸縮振動吸収帯の分裂の原因は重水素化によって消失するようなものでなくてはならない。さきに掲げた原因のうち、この条件に合致するものは2)のみである。すなわち、1)、3)の原因による分裂ならば、重水素化合物のN-D伸縮振動吸収帯についても観測される筈である。

さらにFERMI共鳴による分裂ならば、二本のピークの対稱性は同じであり、トランス-トランス形イミドの場合は同じ二色性を示さなくてはならないが、オセ、八表で見られる通り、 2580 および 2200 cm^{-1} のピークはいずれも平行二色性を示す。このように重水素化および二色性の実験結果から、分裂の原因はFERMI共鳴であることが明らかとなった。次にFERMI共鳴にあがる倍音または結合音を起す基本振動の吸収帯が 2000 cm^{-1} 以下の領域にあるか否かを吟味する。二色性測定結果から、FERMI共鳴による二つのピークの対稱種は A_1 であることが判る。対稱種 A_1 の結合音と得るためには、二つの基本振動の対稱種が同一でなくてはならない。この点を考慮して 1670 cm^{-1} の逆位相C=O伸縮振

動吸収帯と 1500 cm^{-1} 付近のイミドII吸収帯を送んでみると、波数の和は 3190 cm^{-1} となり、実測値 3200 cm^{-1} に近い値を得る。このように、官能基の特性振動の倍音または結合音はFERMI 共鳴に関与することはモノ置換アミドにおいても認められており、妥当な帰属ということが出来る。

第四章 ジアセトアミドとハロゲン化

アルカリの相互作用

ジアセトアミドのA形結晶に或る種のハロゲン化アルカリを混和させると、 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の全領域にわたって赤外吸収スペクトルがいちじるしい変化をおこす。着者は、錠剤法によるスペクトル測定条件の検討中に、ヨウ化カリウムについてはじめてこの現象を見出した。第一章で述べたように、ジアセトアミドA形結晶は二本のC=O伸縮振動吸収帯を 1734 および 1700 cm^{-1} に示し、その強度は 1700 cm^{-1} の吸収帯の方が大である。このことは試料をNujolまたはH.C.B.ペーストとして測定する限り、再現性よく観測された。しかしながら、常法にしたがってA形結晶を臭化カリウム錠剤として測定するときは、これらのC=O伸縮振動吸収帯の相対強度が種々に変化し、時には 1734 cm^{-1} の吸収帯の方が強度が大となる。FARMERは、安息香酸誘導体の赤外吸収スペクトルを臭化カリウム錠剤法で測定するときは、ペースト法で測定するときと異なった吸収スペクトルを得ることを見出し⁽¹⁾、これを安息香酸誘導体と臭化カリウムとの相互作用によるものと解釈した。このような異常を防ぐために、FARMERは錠剤用マトリックスとして、ヨウ化カリウムを用いて好結果を得たと報告している⁽²⁾ので、着者は先に述べたジアセトアミドの錠剤法における赤外吸収スペクトルの異常を防ぐ目的で、ヨウ化カリウムをマトリックスとして測定を試みたところ、予想とは逆にA形のものとは全く異なった赤外吸収スペクトルを得た。この変化形スペクトルは、むしろジアセトアミドの不安定結晶、すなわちB形結晶の吸収スペクトルにいちじるしく類似していることが判る。既に述べたように、ジアセトアミドのA形およびB形結晶において、分子はそれぞれトランス-シスおよびトランス-トランス形をとっていることが明らかとなっているので、このヨウ化カリウムによるスペクトル変化はイミド基がト

ランス-シス形よりトランス-トランス形に反転するためには起ると考えなくてはならない。これを確かめ、さらに、この分子形の反転の機構を明らかにするため種々のハロゲン化アルカリを用いて実験をおこない、各特性吸収帯の変化形スペクトルにおける挙動を観察し、このような分子形の反転がジアセトアミド分子とハロゲン化アルカリのアニオンおよびカチオンとのイオン-双極子相互作用によって起ることを明らかにした。

オーナー ハロゲン化アルカリによる赤外吸収 スペクトルの変化

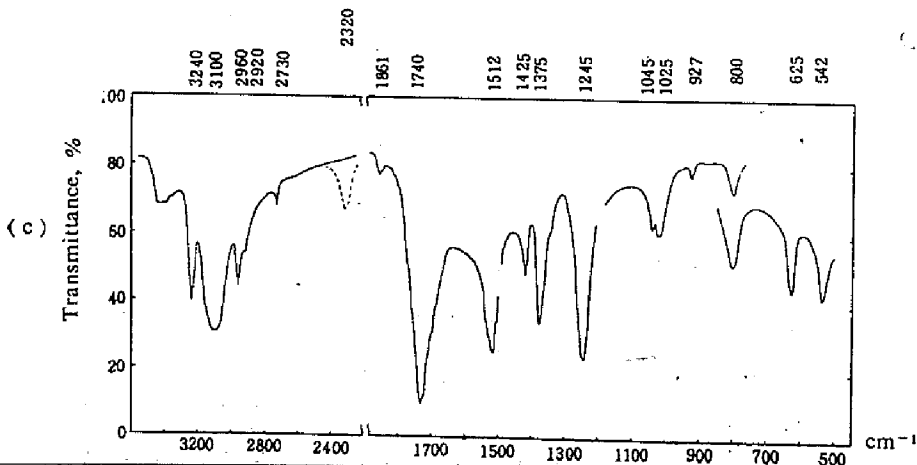
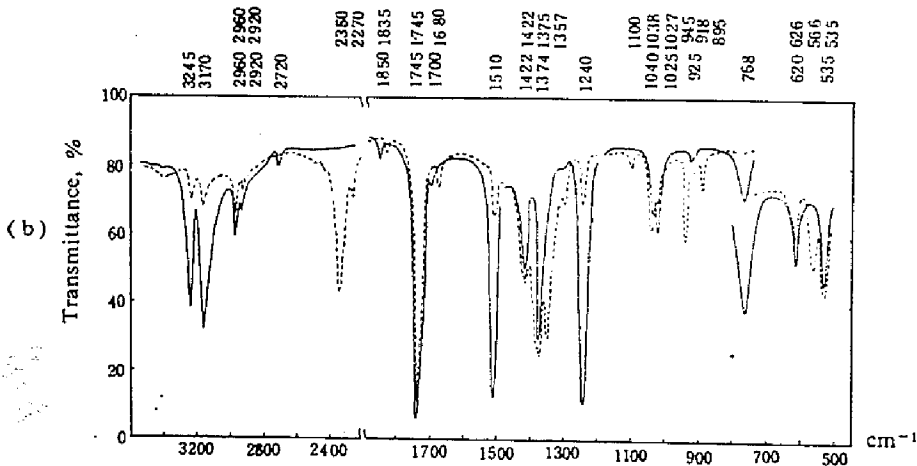
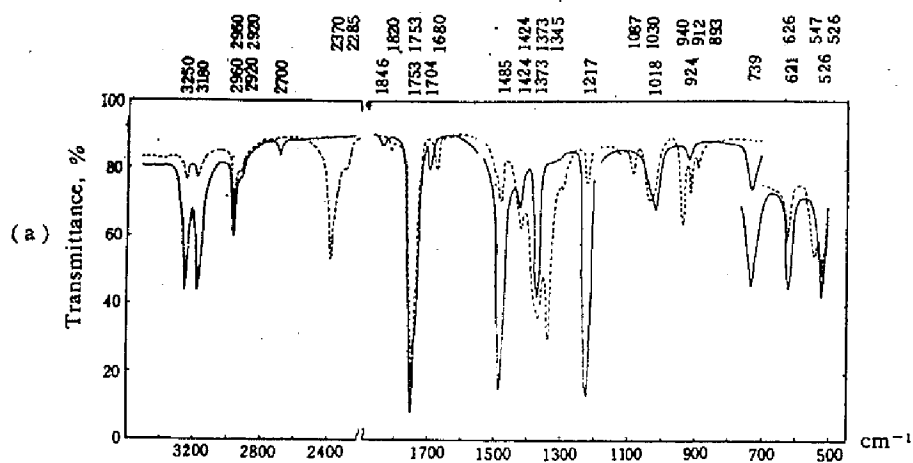
1) ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムおよび臭化ナトリウム ----- これらのハロゲン化アルカリは、いずれも可塑性をもち、臭化カリウムの場合と略々同じ条件下に錠剤に成型することができるので、まずこれらのハロゲン化アルカリをマトリックスとしてA形結晶を錠剤法によって測定し、その赤外吸収スペクトルがB形類似のものになることを確認した。しかも、これらのハロゲン化アルカリは錠剤法のマトリックスとして用いたときには変化型スペクトルを与えるのみならず単にA形結晶の *Nujol* またはH.C.B.ペーストに均等に混和するのみで既に同様なスペクトル変化をおこすことが判明した。このことから、問題のスペクトル変化をひきおこす主因は錠剤の調製過程にあるのではなく、ハロゲン化アルカリそれ自身にあることがわかる。

変化型スペクトルを測定する際にペースト法を用いることは、錠剤法を用いる場合に比べ次のような利点がある。ここでペースト法とは試料とハロゲン化アルカリの略等量の混合物を通常のように *Nujol* またはH.C.B.ペーストとして測定することを含む(詳細は実験の節に記す)。オーナーは、錠剤法では試料に比し大過剰のハロゲン化アルカリ(約100倍量)を用いる必要があるため、ハロゲン化アルカリ中の微量の不純物、特に水の影響が無視できなくなる。ハロゲン化アルカリは一般に吸湿性が大きいので、僅か1%程

程度含まれるいる試料に影響を与えない程水分を取除くことは困難である。一方ペースト法では試料とハロゲン化アルカリの量は同程度であり、ハロゲン化アルカリ中の水分その他の不純物の影響は無視することができる。尤二にN-重水素化合物の測定用試料を調製する際には、空気中の水分による重水素の逆交換を防ぐため、できるだけ手早く処理することが必要であるが、そのためにはペースト法のような迅速な調製法が適している。このような事情から、変化形スペクトルを得るためには常にジアセトアミドまたはジアセトアミド- α とハロゲン化アルカリとの略等量混合物をペーストとして測定し、錠剤法は適宜比較のために用いるに止めた。

ヨウ化カリウムおよび臭化ナトリウムを含むジアセトアミド-ハロゲン化アルカリ二成分系の赤外吸収スペクトルを、それぞれ表六四(2), (6)に示す。オー図と比較すれば、これら二成分系のスペクトルがジアセトアミドB形結晶の場合ときわめて類似していることが判る。イミドI吸収帯は二成分系では 1750 cm^{-1} 付近に鋭く現われ、そのため 1700 cm^{-1} 付近に逆位相C=O伸縮振動吸収帯がよく分離して現われている。この吸収帯は、B形結晶では巾広いイミドI吸収帯の肩に掩われてよく観測されなかったものであるが、二成分系では重水素化による低波数への移動もはっきり観測され、第二章で与えた帰属を裏付けることができた。ヨウ化カリウム系とヨウ化ナトリウム系では、対応する吸収帯の波数が僅かに異なるだけで、相対強度も殆ど同じであるから、後者のスペクトルを図示するのは省略するが、臭化ナトリウム系では特にN-H結合の振動に関する吸収帯の波数や形状が、ヨウ化物を含む二成分系と可成り異なっている。

エ) 臭化カリウム、塩化カリウムおよび食塩-----これらのハロゲン化アルカリを含む二成分系の赤外吸収スペクトルは、ジアセトアミドA形結晶の赤外吸収スペクトルと同一である。すなわち、これらのハロゲン化アルカリは、乾燥状態ではいずれもスペクトル



(a) ジアセトアミド・K₂I系

実験：水素化合物

(b) ジアセトアミド・NaBr系

実験：重水素化合物

(c) ジアセトアミド・LiCl系

オ六図 ジアセトアミドの変化型スペクトル

変化をおこさない。1) および2) に記したハロゲン化アルカリを比較すると、問題のスペクトル変化はハロゲン化アルカリのアニオンおよびカチオンが両方とも関与していることがわかる。

3) ヨウ化リチウム、臭化リチウムおよび塩化リチウム-----これらありチウム塩はスペクトル変化をおこし、1) に記したハロゲン化アルカリと同様、B形結晶に類似した赤外吸収スペクトルを与える。ヨウ化リチウム系および臭化リチウム系のスペクトルは、それぞれヨウ化カリウム系(オ六図a)および臭化ナトリウム系(オ六図b)のスペクトルと殆ど同じであるが、塩化リチウム系では、N-H伸縮およびN-H面外変角振動(イミドV)吸収帯が独自の位置に現われ、また他の吸収帯も全体的に巾広くなっている。これをオ六図c)に示す。リチウム塩の吸湿性は著しく、ペースト法のように微量を使用する場合でも、試料調整中にすみやかに湿潤する。このため、シアセトアミド-dのスペクトルを測定する際には、重水系の逆交換によって生成したシアセトアミドの吸収に妨害され、N-D伸縮振動吸収帯以外の吸収帯を確認することは困難である。

1) および2) に記した変化型スペクトルは、いずれもシアセトアミドB形結晶のスペクトルに類似しており、ハロゲン化アルカリのアニオンの種類によって三つの型に分類できる。そこで説明の便宜上、ヨウ化物、臭化物および塩化物による変化型スペクトルを順にB₁、B₂およびB₃型のスペクトルと呼ぶことにする。これらの型の主な相違は、N-H(N-D)伸縮振動吸収帯およびイミドV(V')吸収帯の位置と形状にある。これらの吸収帯の波数を各変化型についてオ九表に示す。1800~900 cm⁻¹の領域の特性吸収帯は、B₁およびB₂型スペクトルでは比較的鋭く、波数の僅かのずれも見わけ易くなっている。仔細に検討すると、これらの吸収帯の波数はカチオンの種類によって少しづつ異なっていることがわかる。その様子はオ十表に示す通りである。オ九およびオ

十表に示した特性吸収帯の波数変化については、オニ類において、このスペクトル変化の機構を考察する際に、詳細な検討をおこなうこととする。

オ九表 変化型スペクトルの特性吸収帯 (1)

アニオン	I ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	
スペクトル型	B ₁	B ₂	B ₃	B形結晶
ν_{N-H}	3250 m	3245 m	3240 m	3280 s
	3180 m	3170 s	3100 s	3205 s
Imide V	739 m	768 m	800 m	739 m
ν_{N-D}	2370 m	2350 m	2320 m	2405 m
Imide V'	547 m	566 m	-	547 m

オ十表 変化型スペクトルの特性吸収帯 (2)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Cl ⁻ { Imide I	1740 s		
Imide II	1512 s		
Imide III	1245 s		
Imide II'	—		
Imide III'	—		
Br ⁻ { Imide I	1740 s	1745 s	
Imide II	1510 s	1510 s	
Imide III	1245 s	1240 s	
Imide II'	—	1357 m	
Imide III'	—	945 m	
I ⁻ { Imide I	1742 s	1748 s	1753 s
Imide II	1500 s	1490 s	1485 s
Imide III	1237 s	1220 s	1217 s
Imide II'	—	1349 m	1345 m
Imide III'	—	941 m	940 m

第二章 水と加圧の影響

第一章でとり扱った9種のハロゲン化アルカリのうち、リチウム塩は極めて吸湿性が強く、したがってリチウム塩系を水を含まない他の系と同時に検討することは危険である。しかし、ジアセトアミド-リチウム塩系から完全に水を取除くことは技術的に困難なので遂に1) および2) に述べたジアセトアミド-ハロゲン化アルカリ系に水を添加してそのスペクトル変化をリチウム塩の場合と比較検討した。添加する水の量は赤外吸収スペクトルで 3400 cm^{-1} 付近に現われる水の O-H 伸縮吸収帯とジアセトアミドの N-H 伸縮吸収帯の強度比がリチウム塩の場合と同程度になるように調節した。

1) に記したハロゲン化アルカリは無水時と含水時とで同様にスペクトル変化をおこし、得られた変化型スペクトルに相違は認められなかったが、2) に記したハロゲン化アルカリのうち、食塩と臭化カリウムとは、含水時には部分的にスペクトル変化をおこし、A型結晶のスペクトルと変化型スペクトルとの重疊したスペクトルが測定された。このときの変化型スペクトルの型は、臭化カリウムでは B_2 、食塩では B_3 であった。また、塩化カリウムは、この程度の含水量では全くスペクトル変化は起きなかった。各種ハロゲン化アルカリが含水時と無水時に与えるジアセトアミドのスペクトル型を示すと表1-1のようになる。

表1-1 ジアセトアミド-ハロゲン化アルカリ系の
スペクトル型

		Li^+	Na^+	K^+
Cl^-	無水時	—	A	A
	含水時	B_3	B_3 (部分的)	A
Br^-	無水時	—	B_2	A
	含水時	B_2	B_2	B_2 (部分的)
I^-	無水時	—	B_1	B_1
	含水時	B_1	B_1	B_1

ここで A は A 形結晶と同一のスペクトルであることを示す。 B_1 , B_2 および B_3 の意味は既に説明した。 オナー表から、水の存在によってスペクトル変化の傾向が助長されることおよび水の有無に拘らず、ハロゲン化アルカリのカチオンおよびアニオンの大きさがスペクトル変化の程度に関係していることがわかる。 すなわち、同一カチオンについてはアニオンの大きなもの程、同一アニオンについてはカチオンの小さなもの程スペクトル変化を起す傾向にあり、アニオンとカチオンの大きさの比が適当な場合には混在する水の量がスペクトル変化の程度を決めるようになっている。 臭化カリウムは丁度この場合にあっており、銕割法における $C=O$ 伸縮振動吸収帯の強度比の再現性が悪くなる原因をなしていることが明らかとなった。 銕割法におけるスペクトル変化の原因としては、さらに製銕時の加圧の効果を見えなくてはならない。 そのため、ジアセトアミド B 形結晶を通常法にしたがって臭化カリウムまたは塩化カリウム銕割として測定をおこなったところ、一部分 A 形結晶の吸収帯（例えば 850 cm^{-1} 付近の二重帯）が現われることがわかった。

ジアセトアミドは熔融状態からは A 形結晶として析出する故、この現象は加圧時における結晶の融解および再結晶によって説明することができる。 90°C より低い融点をもつて結晶が、製銕時にしばしば結晶の融解をうけることは、既に Baker によって報告されている⁴¹⁾。 以上述べた実験事実および観察から、ジアセトアミド A 形結晶より臭化カリウム銕をを調整する際には、水の存在が B 形（厳密には B_2 型スペクトルを与える形）への変化を促進し、加圧の効果が逆の変化を促進するため、両者の影響の程度によって種々の段階のスペクトル変化がおこり、 $C=O$ 伸縮振動吸収帯の相対強度について本章の最初に述べたような異常現象が観察されることがわかった。

オナー 吸収帯の移動の検討

種々のハロゲン化アルカリとジアセトアミドとの二成分系が示す

ジアセトアミド特性吸収帯の波数の相違を検討すれば、ジアセトアミドの $-\text{CONHCO}-$ 基とハロゲン化アルカリのカチオンおよびアニオンとの間に相互作用がはたらいっていることが明らかとなる。オ九表に示したように N-H (N-D)伸縮振動およびイミド V (V')吸収帯の波数はアニオンのみによって定まり、イミド水素原子とアニオンとの間に静電的なイオン-双極子相互作用がはたらいっていることを示している。このような相互作用はアニオンのイオン半径が増すにしたがい弱くなってゆくと期待されるが、事實は全くその通りとなっている。アニオンは Cl^- より Br^- を経て I^- に変わってゆくにしたがい N-H (N-D)伸縮振動吸収帯は高波数に移り、イミド V (V')吸収帯は低波数へ移る。水素原子に加わる相互作用が弱くなる程、これらの吸収帯が上記の移動を示すことは、既に N -メチルアセトアミドの対応する特性吸収帯の態種変化によって確かめられていることである³⁾。一方オ十表に示されるように C=O または C-N 結合の伸縮振動の奇号の大きい吸収帯(イミド I , II , III および IV)はアニオンのみならずカチオンによっても影響を受ける。このことから C=O 酸素原子とカチオンとの間に別のイオン-双極子相互作用があることがわかる。若しそうであるならば、オ十表に示した振動数もまたアニオンのみに影響を受ける筈である。またカチオンの影響がアニオンを経て分子に伝わるような二次的のものであるならばオ九表の吸収帯の方がオ十表の吸収帯よりも敏感にカチオンの影響を受ける筈である。このようにオ九表とオ十表に示した波数変化は、 N-H とアニオンおよび C=O とカチオンの二種のイオン-双極子相互作用が同時に起こっていると考えなくては説明することができない。オ十表によれば、イミド I 吸収帯の波数はアニオンおよびカチオンのイオン半径が減少するにしたがって低波数へ移り、イミド II , III および IV 吸収帯の波数は逆の傾向を示す。このことはアニオンおよびカチオンのイオン半径が小さくなる程ジアセトアミド分子の極性が増加することを意味し、さきに述べた相互作用のモデルの正しいことを示している。オ十表のイミド I 吸収帯の波数はいか

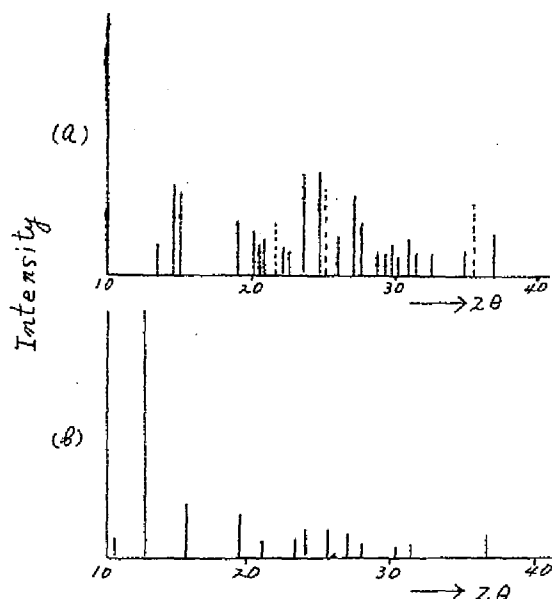
れもB形結晶における波数よりも高く、 $C=O$ の結合次数はカチオンと相互作用しているときの方がB形結晶中の水素結合に与かっているときより大きいことを示している。このことから、 $C=O$ とカチオンの相互作用は極めて弱く、カチオンから離れた位置にあるN-H結合までは影響をおよぼさないと考えられる。オ九表の振動数がカチオンに無関係な事実はこのうにして説明される。

オ四節 分子形反転の機構

オ三節に述べたN-Hとアニオンおよび $C=O$ とカチオンとの相互作用を同時に考えることによって、スペクトル変化の主因となる分子形反転の有無について合理的な説明を与えることができる。ジアセトアミド-ハロゲン化アルカリニ成分系において、すべてのジアセトアミド分子が前節に述べた相互作用に関与するためにはジアセトアミドA形結晶の結晶格子は完全に破壊されていなくてはならない。このことは粉末法によるX線回折測定によって確かめられた。オ七図の2にジアセトアミドとヨウ化カリウムの混合粉末（モル比10/1）の回折線、3にA形結晶の回折線を示す。3の回折線は全く2に現われていないばかりでなく、2には多くの新しい回折線が観測され、異なった格子が形成されたことを示している。オ十一表をみると、ハロゲン化アルカリのアニオンが大きい程、またカチオンが小さい程、スペクトル変化に有利であることがわかる。スペクトル変化がおこり易いことは、トランス-シス形よりトランス-トランス形への反転がおこり易いことを意味する。トランス-トランス形では二個の $C=O$ 酸素は接近した位置にあり、その相互反撥力のため、この形はトランス-シス形より不安定と予想されるが、ジアセトアミドでは実際に、トランス-トランス形が不安定形になっていることは既にオ一章で述べた。

今 I^- のようなイオン半径の大きなアニオンがトランス-シス形分子のN-H水素原子と相互作用をもつため接近すれば、この水素に対しシス位にある酸素原子との間には強い反撥力がはたらいてトランス-シス形を不安定化するであろう。この反撥力はアニオンのイオン半径が大きい程弱くなると考えられる。一方トランス-トランス形の

酸素原子とカチオンが接近すれば酸素-酸素間の反発力はある程度酸素カチオン間の静電引力に相殺され、トランス-トランスの形はそれだけ安定化されることになる。カチオンのイオン半径が小さい程、カチオンは両酸素原子と接近することができる。酸素-酸素反発力はカ



- (a) ジアセトアミド-ヨウ化カリウム混合物（実験はヨウ化リチウムの回折線）
 (b) ジアセトアミドA形結晶

才七図 粉末法X線回折図

チオンが接近する程小さくなることは容易に予想される。このようにして大きなアニオンと小さなカチオンとの両方の効果によりトランス-シス形よりトランス-トランス形への反転がおこることは充分考えられることである。実際にはこの反転は固相でおこっているのであるから、ここに述べた単分子的なモデルよりも単純は複雑となるであろう。ここでは、簡単な静電的相互作用のみにもとづいて分子形の反転および吸収帯の移動に関するすべての実験結果を満足に説明できることを指摘するにとどめる。

第五章 コハク酸イミドとマレイン酸 イミド結晶の赤外吸収スペク トル

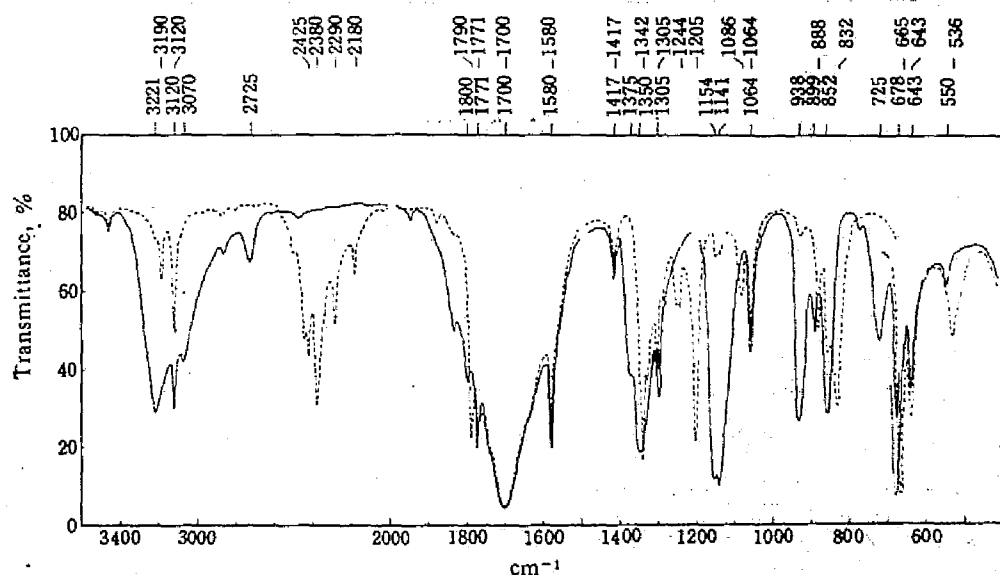
イミド基の三形のうち、トランス-トランス形の赤外特性吸収帯については既に第二章で詳細な解析をおこなった。残る二形のうちトランス-シス形は対稱性の点から考えて最も複雑であるから、本章においてシス-シス形イミドの特性吸収帯を先ず解析し、トランス-トランスおよびシス-シス形の結果を参照してトランス-シス形をとり扱うこととする。シス-シス形イミド基の典型例としては、簡単な五員環イミド、すなわちコハク酸イミドおよびマレイン酸イミドを選んだ。これらの化合物の赤外吸収スペクトルは、従来幾人かの研究者によってとり上げられているが^{24, 25)}、イミド基の特性吸収帯の大部分はまだに不明であり、また重水素化合物に関する報告も見当らなかつたものである。着着はこれらの環式イミドおよびN-重水素化合物の赤外吸収スペクトル($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)を測定し、観測された吸収帯の大部分をイミド基の特性振動ならびに炭化水素残基の振動に帰属した。さらに前章に述べたジアセトアミドとハロゲン化アルカリとの相互作用に関する実験結果を応用してコハク酸イミドおよびコハク酸イミド-d₄についてヨウ化カリウムによるスペクトル変化の検討を試み、特性吸収帯帰属の裏付けとなる幾つかの知見を得た。

5-1 環式イミドの分子構造と対稱性

コハク酸イミド結晶についてのX線回折実験から、この分子は結晶内で水素原子以外の原子については平面構造をとり、しかも窒素原子のまわりの三つの原子価角の和は 358° であることが明らかにされている²⁶⁾。したがって、この分子の-CONHCO-基は近似的にシス-シス形平面構造をとっているとして差支えない。マレイン酸

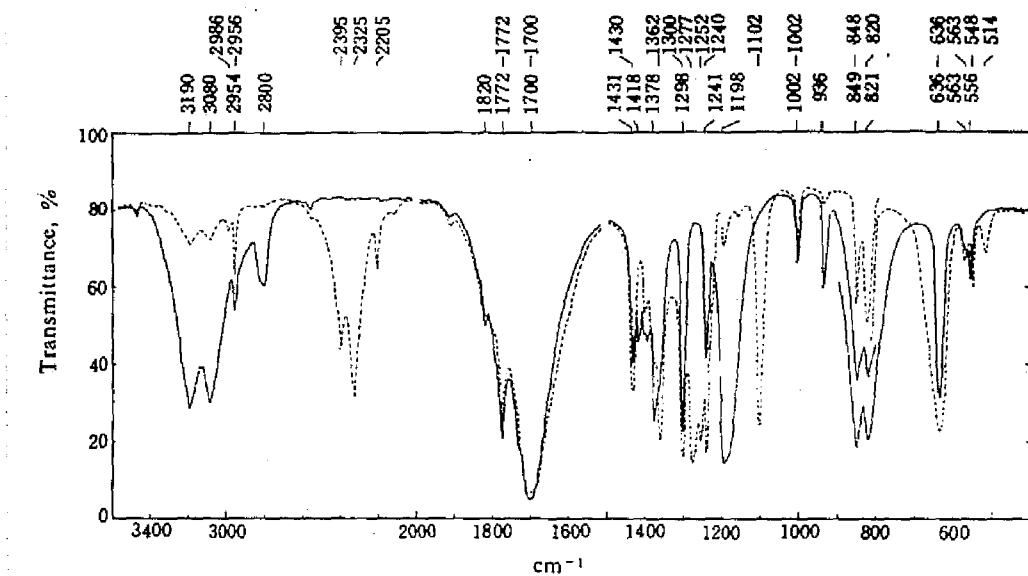
イミドの結晶構造はまだX線回折によって解析されていないが、コハク酸イミドと同様、シス-シス形をとっているとしてよいであろう。この場合に分子内の各原子が最も対称的に排列しているならば、その対称性は異性 C_{2v} であらわされる。しかしながら結晶内での分子間相互作用（主として水素結合）のため実際の分子の対称性は C_{2v} より低くなっている。すなわち、これらの分子は結晶内で二分子ずつ水素結合によって結ばれた環状二量体構造をとっており、各分子は水素結合にあずかる $C=O$ 基と遊離の $C=O$ 基の両方をもっている。したがって、 C_{2v} 構造における $N-H$ 結合方向の二回軸は消失し、分子は異性 C_s に属することになる。

赤外吸収帯の振動数、強度および重水素化による移動を検討するに際しては、分子の対称性がこのようなものであることを考慮しておく必要がある。 C_{2v} からのずれは炭化水素残基の振動によりイミド基の振動の方に大きく影響すると予想される。したがって吸収帯の性質は、それに寄与する振動の種類によって、異性 C_{2v} または C_s のいずれかによって解釈するのが合理的である。コハク酸イミドおよびコハク酸イミド- α の赤外吸収スペクトルを次図に、



赤外吸収スペクトル

マレイン酸イミドおよびマレイン酸イミド- d の赤外吸収スペクトルを
 九図に示した。観測された吸収帯の帰属は十ニ～十五表に
 示した通りである。以下これらの帰属について解説する。



九図 マレイン酸イミドおよびマレイン酸イミド- d
 の赤外吸収スペクトル

二節 面内特性吸収帯 (2000 cm^{-1} 以下)

$\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動吸収帯としては、既にRANDALLら²⁾がゴハク酸イ
 ミドについて、またCHIORBOLIら⁵⁾がマレイン酸イミドについて
 1700 cm^{-1} 付近の最も強い吸収帯を会合 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に、 1770
 cm^{-1} 付近の中等強度の鋭い吸収帯を非会合 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に帰属して
 いる。これらの帰属は明らかであるから、ここでは、これらの $\text{C}=\text{O}$
 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動吸収帯が重水素化によって殆ど移動しないことを記すに
 止め、イミド基の $\text{C}-\text{N}$ 結合のまわりの内部回転角に大きく影響され
 る吸収帯に注目することとする。第二章での考察から、トランス-
 トランス形- CONHCO -基の特性吸収帯がトランス形- CONH -基の特
 性吸収帯とよい対応を示していることがわかるが、同様にシス-シス
 形- CONHCO -基の特性吸収帯はシス形- CONH -基の特性吸収帯と

よい対応を示すと予想される。シス形 N -メチルアセトアミドの基準振動計算によって、 $C-N$ 伸縮振動と $N-H$ 面内変角振動とのカップリングは殆どなく、したがってこの形の分子では、アミド II および III 吸収帯の代りに純粋に近い、 $C-N$ 伸縮振動および $N-H$ 面内変角振動吸収帯が存在すべきことが示されている²¹⁾。この事柄は $-CONH$ CO -基でも同様と考えられ、事実コハク酸イミド、マレイン酸イミド共に $1600 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ の領域にトランス-トランス形イミドのイミド II 吸収帯に対応する吸収帯を示していない。 $C-N$ 伸縮振動に関しては、 $C-N$ 結合を二個もつイミドと一個しかもたぬアミドでは事柄が少しく異なっている。イミドの二個の $C-N$ 結合の伸縮振動は当然大きくカップリングして近似的な意味での対称および逆対称伸縮の二つの振動となる筈である。振動の遷移能率の方向から考えると、このうちで $-CONH-$ 基の $C-N$ 伸縮振動に対応するものは $-C-N-C$ 対称伸縮振動であり、この振動による吸収帯はシス形アミドの $C-N$ 伸縮振動吸収帯と略々対応する位置に現われると期待される。この見地からコハク酸イミドとマレイン酸イミドに見られる 1360 cm^{-1} 付近の吸収帯をこの振動に帰属した。この吸収帯の強度が比較的強いのはシス-シス形イミドにおける C_{2v} からのずれのため、二つの $C-N$ 結合が完全に同等ではないためと考えられる。この吸収帯の重水素化による移動もシス形 $-CONH-$ 基の $C-N$ 伸縮振動吸収帯の場合とよく対応している。一方、 $C-N-C$ 逆対称伸縮振動は、 $N-H$ 面内変角振動と可成りカップリングしていることが重水素化によるスペクトル変化から示される。すなわち、コハク酸イミドの 1200 cm^{-1} およびマレイン酸イミドの 1150 cm^{-1} の強い吸収帯は重水素化で消失し、代りに強い吸収帯がこれらの吸収帯の高波数側 1250 cm^{-1} 付近に現われる。一般にある化合物の基準振動数を高波数側から順に番号を付け、 i 番目のものを ν_i とし、重水素化合物に対しても同様にして ν_i' を定義すれば必ず $\nu_i > \nu_i'$ でなくてはならない。したがって、上に述べた事実は 1250 cm^{-1} より高波数側にコハク酸イミドおよびマレイン酸イミドの基本振動吸

吸収帯が存在することを意味する。実際にコハク酸イミドは 1418 cm^{-1} に鋭い中等強度の吸収帯、マレイン酸イミドは 1375 cm^{-1} に肩をもち、これらは重水素化によって消失する。このようにして両化合物とも $1450 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の領域に重水素化によって消失する二本の吸収帯をもつことが判った。この二本の吸収帯には当然 N-H 面変角振動が大きく寄与している筈である。この振動とカップリングする可能性のある振動は先に述べた C-N-C 逆対稱伸縮振動のみである故、最初述べた結論に到達せざるを得ない。これらの吸収帯の位置および強度も、このような帰属にとって妥当なものである。重水素化合物の 1250 cm^{-1} 付近の吸収帯は C-N-C 逆対称伸縮振動が N-H 面内変角振動とのカップリングから解かれたため、本来の位置に戻って出現したものと解釈される。重水素化合物において、本来ならば 1000 cm^{-1} 以下に現われる筈の N-D 面内変角振動吸収帯は、シス形-COND-基の場合と同様、炭化水素残基の振動といちじるしくカップリングしていることが次の事実からわかった。重水素化によって 1100 cm^{-1} 付近に現われる吸収帯（コハク酸イミド-d の 1105 cm^{-1} 、マレイン酸イミド-d の 1086 cm^{-1} ）は N-D 面内変角振動が寄与していることは明らかであるが、これらの吸収帯はトランス-トランス形イミドのイミド III' 吸収帯（ 960 cm^{-1} 付近）に比べて相高い位置にある。一方コハク酸イミド、マレイン酸イミド共に水素化合物において 936 cm^{-1} に見られる吸収帯（コハク酸イミドでは中等強度、マレイン酸イミドでは可成り強い）が重水素化によって消失し、 930 cm^{-1} 付近に代りの吸収帯が現われている。これらの吸収帯につきコハク酸イミドとマレイン酸イミドとを比較すると位置に関しては水素、重水素化合物共によく対応しているが、強度に関しては可成りの相違があり、炭化水素残基の構造の相違を反映していることがわかる。

異化カリウム領域における C=O 面内変角振動吸収帯としては、コハク酸イミド、マレイン酸イミド共に観測される 640 cm^{-1} 付近の吸収帯を帰属するのが妥当である。この吸収帯が重水素化で移動

しないことは、マレイン酸イミドでは容易に確かめられたが、コハク酸イミドでは重水素化合物における $N-D$ 面外変角振動吸収帯の重なりのため明らかに観測することができなかった。

オ十二表 コハク酸イミドの赤外吸収帯 (I)

水素化合物	重水素化合物	帰 属
3190 S br.	—	ν_{N-H}
3080 S br.	—	1700 + 1418
2800 W	—	1418 + 1378
—	2395 W	1277 + 1102
—	2325 S	ν_{N-D}
—	2205 W	1102 X Z
1772 m	1772 m	非会合 } $\nu_{C=O}$ 会 合 }
1700 Vs br	1700 Vs br	
1418 m	—	$\delta_{N-H} + \nu_{C-N-C}$ (対稱)
1378 S	—	ν_{C-N-C} 対稱
—	1362 S	ν_{C-N-C} 対稱
—	1277 S	ν_{C-N-C} 逆対稱
1198 S	—	$\delta_{N-H} + \nu_{C-N-C}$ 逆対稱
—	1102 S	δ_{N-D} + 肩格
936 m	—	肩 格
—	820 m	δ_{N-D} + 肩格
636 m	636 m br	$\delta_{C=O}$ (Imide IV)
849 S	—	π_{N-D} (Imide V)
—	(636)	π_{N-D} (Imide V')
556 W	—	$\pi_{C=O}$ (Imide VI)
—	548 W	$\pi_{C=O}$ (Imide VI')

表十三 マレイン酸イミドの赤外吸収帯 (1)

水素化合物	重水素化合物	帰 属
322 / s, br	—	ν_{N-H}
3070 sh	—	1700 + 1375
2725 W	—	1375 + 1350
—	2425 W	1342 + 1080
—	2380 S	ν_{N-D}
—	2290 W	1205 + 1086
—	2180 W	1086 X 2
1771 m	1771 m	非会合 } $\nu_{C=O}$ 会 合 }
1700 vs, br	1700 vs, br	
1375 sh	—	$\delta_{N-H} + \nu_{C-N-C}$ 逆対稱
1350 s, br	—	ν_{C-N-C} 対稱
—	1342 S	ν_{C-N-C} 対稱
—	1205 S	ν_{C-N-C} 逆対稱
1154 } S, db	—	$\delta_{N-H} + \nu_{C-N-C}$ 逆対稱
1141 }	—	
—	1086 W	$\delta_{N-D} +$ 肩格
938 S	—	肩 格
—	832 S	$\delta_{N-D} +$ 肩格
643 m	643 m	$\delta_{C=O}$ (イミド IV)
725 m, br	—	π_{N-H} (イミド V)
—	536 W, br	π_{N-D} (イミド V')
550 W	—	$\pi_{C=O}$ (イミド VI)

オ十四表 コハク酸イミドの赤外吸収帯 (2)

水素化合物	重水素化合物	帰 属
—	2986 W	ν_{CH_2}
2954 W	2956 W	
1431 m	1430 m	CH ₂ はさみ
1298 s	1300 s	CH ₂ 縦ゆれ
1241 m	1240 m	CH ₂ ひねり
1002 m	1002 m	CH ₂ 横ゆれ
(849)	848 m	滑 格
821 s	(820)	

オ十五表 マレイン酸イミドの赤外吸収帯 (2)

水素化合物	重水素化合物	帰 属
—	3190 W	ν_{C-H}
3120 s	3120 s	
1580 m	1580 m	$\nu_{C=C}$
1417 W	1417 W	δ_{C-H}
1305 m	1305 m	δ_{C-H}
1064	1064 m	滑 格
899	888 m	
852	852 s	
678	665 s	π_{C-H}

以上の帰属値を用い面内振動に対する預の法則の計算をおこなったところ、オ十六表に示すように理論値とよく一致する結果を得た。理論値の計算には Mason の結晶解析による分子定数²⁰⁾ を用いて全面内振動に対する値を計算し、これを N-H および N-D 伸縮振動数に対する理論値 $\{(\mu_N + \mu_H) / (\mu_N + \mu_D)\}^{\frac{1}{2}}$ を除して求めた。マレイン酸イミドに対する理論値はコハク酸イミドに対するものと略同じ値をとるものと考えられる。

表十六 振動の法則 (環式イミド)

	コハク酸イミド		マレイン酸イミド	
	理論値	実測値	理論値	実測値
面内振動 (ν_{N-H} / ν_{N-D})	1.37	1.38	1.37	1.35
面内振動 ($< 2000\text{ cm}^{-1}$)	1.44	1.40	—	1.38
面外振動	1.38	1.35	—	1.38

第三章 面外振動特性吸収帯

コハク酸イミドおよびマレイン酸イミドにおいてそれぞれ 849 cm^{-1} および 755 cm^{-1} の観測される吸収帯はいずれにも市広く、重水素化すれば消失する。したがってこれらは N-H 面外変角 (イミド ν) 振動に帰属される。重水素化合物の N-D 面外変角 (イミド ν') 振動吸収帯はコハク酸イミド-d では 636 cm^{-1} 、マレイン酸イミド-d では 536 cm^{-1} に現われる。これらの振動数は第一章に述べたトランス-トランスおよびトランス-シス形ジアセトアミドのイミド ν および ν' 振動数または他のモノ置換アミドのアミド ν および ν' 振動数との比較から妥当な値であることがわかる。次にコハク酸イミドは 556 cm^{-1} に中等強度の鋭い吸収帯を示し、コハク酸イミド-d に対応する吸収帯を 548 cm^{-1} に示す。これらはそれぞれイミド ν および ν' 吸収帯すなわち C=O 面外変角振動吸収帯と帰属される。マレイン酸イミドのイミド ν 吸収帯としては 550 cm^{-1} の吸収帯が適当であるが、マレイン酸イミド-d では市広いイミド ν' 吸収帯の盾のためイミド ν 吸収帯が確認されなかった。コハク酸イミドとマレイン酸イミドとの間で、対応するイミド ν および ν' 振動数に約 100 cm^{-1} の差が見られることから、これらの化合物の結晶における水素結合の強さにかなりの違いがあることがわかる。このことは次に述べる N-H 伸縮振動数の検討から確かめられる。

N-H (N-D) 結合の関与する水素結合の強さを最も敏感に反映す

るものは面外変角振動数であることは、モノ置換アミドの態種変化において認められ³⁾、ジアセトアミドではオ四章で述べたようにハロゲン化アルカリとの相互作用に関連して観察された。ここでは同じ現象が異なる化合物の同じ態種の間に認められたことになる。以上の面外振動数もまた理論値によく一致する種の法則の比を与えることはオ十六表に示す通りである。

オ四節 N-H および N-D 伸縮振動吸収帯

オ八四およびオ九四に示すように、コハク酸イミドおよびマレイン酸イミドにおいて、N-H伸縮振動吸収帯の形はN-D伸縮振動吸収帯の形といちじるしく異なっている。同様な現象はトランス-トランス形イミドにおいても観測されオ二章においてFERMI共鳴によって満足の説明が与えられた。コハク酸イミド、マレイン酸イミドのN-HおよびN-D伸縮振動吸収帯の形も同様な観測から説明することができる。コハク酸イミドの市販の強い二重帯(3190および3080 cm^{-1})はN-H伸縮振動と低波数側のイミド基の特性振動数(1700 cm^{-1} と1418 cm^{-1})の結合音とのFERMI共鳴によって現われたものと考えられる。これらの基本振動数の和3118 cm^{-1} は二重帯の低波数側のピークの波数3080 cm^{-1} を約40 cm^{-1} こえており共鳴がいちじるしいことを示している。

このことはまた二重帯の二つのピーク強度がほとんど等しいことから予想される。共鳴による波数のずれは通常二つのピークに対して等しいから、本来のN-H伸縮振動数は高波数側のピークより約40 cm^{-1} 低いところ3150 cm^{-1} 付近にあることがわかる。中本らによって提唱されたN-H……O水素結合間隔とN-H伸縮振動数との関係²²⁾を用い、コハク酸イミドのN……O距離2.85 ÅよりN-H伸縮振動数を求めると略々上述の値が得られ、この系統の正しいことを示している。

マレイン酸イミドではN-H伸縮振動吸収帯は一本の強い吸収帯よ

り成り、FERMI 共鳴はほとんど起っていないことを示す。3070 cm^{-1} に弱い吸収帯があり、ゴハク酸イミドと同じく 1100 cm^{-1} の C=O 伸縮振動と 1375 cm^{-1} の N-H 面内変角振動の結合音に帰属されるが、これらの和 3075 cm^{-1} は観測値 3070 cm^{-1} と略一致しており共鳴によるずれは起っていない。このことはまた本来の N-H 伸縮振動数が観測値 3251 cm^{-1} に近いことを示すものである。本来の値同士を比較すると、ゴハク酸イミドとマレイン酸イミドの N-H 伸縮振動数の差は約 70 cm^{-1} となり、マレイン酸イミドにおける水素結合がゴハク酸イミドにおけるものより可成り弱いことがわかる。これは前節で、N-H および N-D 面外変角振動数を検討して得た結論と一致する。

N-D 伸縮振動吸収帯に付随している弱い鋭い吸収帯はすべて CON DCO-基の特性振動数の倍音または結合音としてオナニ、十三表に示したように合理的に帰属される。このように N-H または N-D 伸縮振動吸収帯の形状を検討した結果、特性吸収帯の帰属に関して重水素化による移動とは独立な相関が得られることがわかった。

才五節 炭化水素残基の吸収帯

ゴハク酸イミド、マレイン酸イミド共に緊張力の影響によって通常のメチレンおよびメチン構造における波数よりも 60 ~ 100 cm^{-1} 高い位置に C-H 伸縮吸収帯群を示す。マレイン酸イミドの C-H 伸縮振動吸収帯は N-H 伸縮振動吸収帯と重なる位置 3120 cm^{-1} に現われているため、重水素化によって N-H 伸縮振動吸収帯を消失させることによりはじめて確認できた。イミド基の特性吸収帯の場合と異なり、1500 cm^{-1} 以下の C-H 変角振動吸収帯は分子の対称性を C_{2v} で近似することによってよく解釈することができる。炭群 C_{2v} においてはゴハク酸イミドは 6 本、マレイン酸イミドは 3 本の赤外活性 C-H 変角振動を示す筈である。このうちゴハク酸イミドの B_1 -CH₂ はさみ振動および A_1 -CH₂ 錠りれ振動の遷移能率は

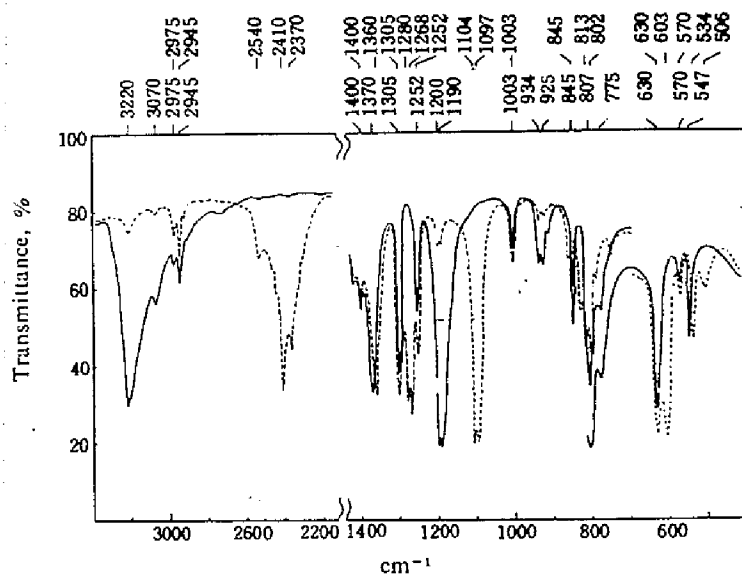
両メチレン基の間で相殺され吸収帯の強度はいちじるしく減すると考えられる。実際には、重水素化によって影響されないことおよび類似化合物との比較によって、コハク酸イミドと本、マレイン酸イミドに于本の C-H 変角振動吸収帯を見出だすことができられ、オ十四および十五表のように帰属される。このことから、分子間相互作用による対稱性のずれは、官能基の吸収帯には明らかに影響するが骨格部の吸収帯にはほとんど影響を与えないことがわかる。

以上の考察において未だ帰属されなかった $1000 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の数本の吸収帯は五員環の C-C 伸縮振動の奇々を主に受けていると考えられる。

オ六節 ヨウ化カリウムとの相互作用

Baker はコハク酸イミドをヨウ化カリウム錠剤として測定し、臭化カリウム錠剤と異なったスペクトルを得たことを報告している⁴⁾。着者はジアセトアミドのハロゲン化アルカリによるスペクトル変化の測定に用いた方法を参照して測定条件を検討した結果、ヨウ化カリウム-コハク酸イミド水溶液より落媒溜去によって得た試料を用い、変化型スペクトルを水素および重水素化合物につきペースト法で測定することに成功した。これらをオ十図に示す。これらの変化型スペクトルを検討して次のような知見を得た。

- (1) 通常のスペクトルに比べ N-H (N-D) 伸縮振動吸収帯は高波数側へ、イミド V (V') 吸収帯は低波数側へ移動しており、ジアセトアミドの場合と同様に N-H 水素原子が I^- アニオンと相互作用をおこしていることを示す。これに伴ない N-H 伸縮振動吸収帯における FERMÍ 共鳴は解消している。
- (2) 低波数側のイミド特異吸収帯の移動に比べて N-D 伸縮振動に付随する弱い吸収帯が移動している。
- (3) 通常のスペクトルにおいて V イミド V' 吸収帯が 634 cm^{-1}



オ十図 コハク酸イミドの変化型スペクトル

—— 水素化合物
 —— 重水素化合物

において重なっていたのであるが、変化型スペクトルではV'吸収帯が低波数側へ移動するため重なりが解けIV'吸収帯が重水素化で移動がないことが確認された。

(4) 変化型スペクトルにおいては水素化合物の 936 cm^{-1} 付近、重水素化合物の 830 cm^{-1} 付近の吸収帯が複雑に分裂し、前者が重水素化によって後者に移ったことが確認される。通常のスペクトルにおいては、水素化合物にも 830 cm^{-1} に吸収帯が存在するため、この移動を確認することができなかったものである。

(5) 水素化合物の 1198 cm^{-1} の吸収帯、重水素化合物の 1198 cm^{-1} の吸収帯、重水素化合物の 1102 cm^{-1} の吸収帯は極めて類似した形に分裂し、類似の振動の寄与を受けていることを示す。

このように、ヨウ化カリウムによるスペクトル変化は前節までにおこなった帰属にもとづいてよく説明され、帰属確認の方法として有効に用いられると思われる。

第六章 非環式イミド溶液の赤外吸収 スペクトル

非環式および環式イミドの結晶状態の赤外吸収スペクトルを検討することによって、イミド基の三形のうちトランス-トランス形の特性吸収帯がトランス形モノ置換アミドの特性吸収帯に、シス-シス形の特性吸収帯がシス形モノ置換アミドの特性吸収帯に類似した特徴を示すことが明らかとなった。本章ではトランス-シス形イミドの特性吸収帯がトランス-トランス形とシス-シス形との中間的な性質をとっことを示す。この形については、さきにジアセトアミドA形結晶の赤外吸収スペクトルに關し、異化カリウム領域の特性吸収帯のみを取扱ったのであるが、食塩領域の特性吸収帯では事情が複雑なため、さらに多数の実例が得られるまで検討を留保していたものである。着者はさきに結晶として取扱った五種の非環式イミドおよびこれらのN-重水素化合物を四塩化炭素、四塩化エチレンおよび二硫化炭素溶液として赤外吸収スペクトルを測定した結果、これらの非環式イミドは上記無極性溶媒中ではトランス-シス形をとっておりジアセトアミドA形結晶と類似のスペクトルを手えることを知った。トランス-トランス形およびシス-シス形の赤外吸収スペクトルを参照してトランス-シス形イミドの食塩領域の特性吸収帯の帰属を行なうと共に非環式イミドの分子形の態種変化に關する実験事実から、分子形を決定する因子として分子を構成する原子間の立体的および静電的效果が重要な役割を演ずることを明らかにした。

第一節 ジアセトアミド溶液

ジアセトアミドの溶液中の赤外吸収スペクトル測定に際して溶媒として用いた場合、四塩化炭素、四塩化エチレンおよび二硫化炭素はこれらの自身の吸収領域を掩う以外には全く同一のスペクトルを手

える。したがって、これらの溶媒を交互に用いることにより無極性溶媒中のジアセトアミドの赤外吸収スペクトルを0.25~0.01 mol./l.の任意濃度で4000~900 cm^{-1} の全領域にわたって測定することができる。水素および重水素化合物に対するスペクトルを濃淡二種の濃度につきオナー図に示す。濃厚溶液について観測された大部分の吸収帯は強度、振動数共にジアセトアミドA形結晶の吸収帯にいちじるしい対応を示し、N-H伸縮振動吸収帯は3250 cm^{-1} に現われ、水素結合の存在を明らかに示しているがその複雑な形はA形結晶において同じ領域に観測された三重帯の形と全く同じである。C=O伸縮振動吸収帯は0.34 mol./l.溶液において1747と1698 cm^{-1} に観測され、A形結晶におけると同様低波数側のものが強度が大になっている。濃厚溶液とA形結晶とのスペクトルの類似性は重水素化合物においても全く同様に認められる。例えば0.34 mol./l.溶液の1503, 1301および1216 cm^{-1} の吸収帯は重水素化によって消失し、代りに1340 cm^{-1} 付近に中等強度の二重帯および1286 cm^{-1} に弱い吸収帯が現われる。これらの現象はすべてA形結晶において明らかに認められていたものである。

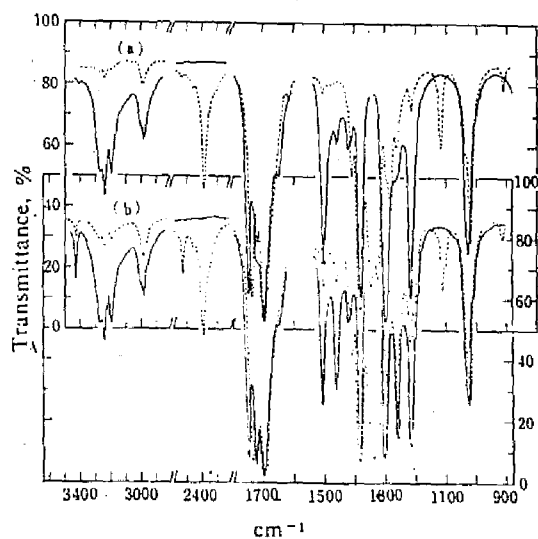
C=OおよびN-H結合を含む原子団の特性吸収帯がこれらの結合の相互位置によって本質的な影響を受けることから考えて、上記の事実が溶液中のジアセトアミド分子とA形結晶中の分子とが同じ分子形をとっていることを明らかに示すものと言つてよい。すなわちジアセトアミドを無極性溶媒にとかしたときには分子はトランス-シス形をとることが明らかとなった。また溶液中での全合状態は、そのN-H伸縮振動吸収帯の波数および分子形より考えてA形結晶と同じ二重体会合であると推察される。溶液中での特性吸収帯を帰属するにあたってはこれらの事実を考慮する必要がある。重水素化によるスペクトル変化からイミド基の特性吸収帯を直ちに見付け出すことができる。溶液の濃度変化によるスペクトル変化はこれらの特性吸収帯の付近においてのみ観測されるが、これは分子会合

が官能基を通じておこなわれていることから看えて当然である。

第二章 高級同族体溶液

第二章でとり扱った四種の高級脂肪酸イミドを、ジアセトアミドの場合と同じく、三種の無極性溶媒を用いて測定した。結果をオ十二～十五図に示す。このうちジフロピオンアミドのみはこれらの溶媒に対して溶解度が小さく、單量体の吸収の現われない程の濃厚溶液のスペクトルを測定することができなかった。しかしこれらの高級同族体のスペクトルは同じ濃度におけるジアセトアミドの溶液のスペクトルと類似した特徴をもっている。この事実が結晶状態での測定結果とは全く異なっている。安定な結晶状態では、高級同族体はジアセトアミドと全く異なった特性吸収帯を示し、分子形の相違を推定する根拠となった。ここでは、スペクトルの比較から溶液中の分子形がジアセトアミドと高級同族体とで同じであることがわかる。すなわち高級同族体は結晶中ではトランス-トランス形であるが無極性溶媒に溶解したときには反転してトランス-シス形になると考えられる。このような分子形の反転は第四章で既に述べたように、ジアセトアミドとハロゲン化アルカリとの固相における相互作用に関して認められたことである。その場合には、相互作用のはたらく原子やイオンの立体的および静電的な効果を考慮に入れて分子形の反転に関する実験事実を説明した。本節においても態様変化に伴う高級同族体の反転がこれらの効果から説明できることを示す。

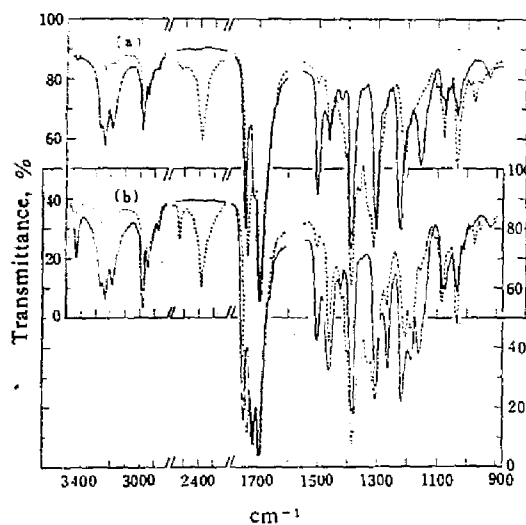
第四章で述べたようにジアセトアミドでは二個のC=O結合の強い双極子-双極子相互作用によってトランス-シス形よりトランス-トランス形が不安定となっている。一方長鎖アルキル基は全トランス形のジスガタ配列をとるものが最も安定とされており結晶中では通常この配列がとられている。高級非環式イミド結晶でアルキル基がこの配列をとるならば、分子全体としては曲った形とならざるを得



オ十一図 シアセトアミド溶液の赤外吸収スペクトル

(a) 0.34 Mol/L 0.105 mmセル

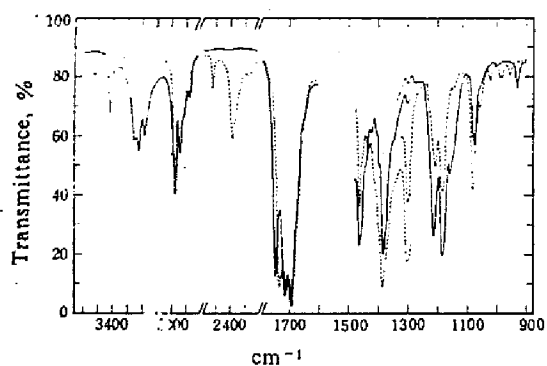
(b) 0.012 Mol/L 2.85 mmセル



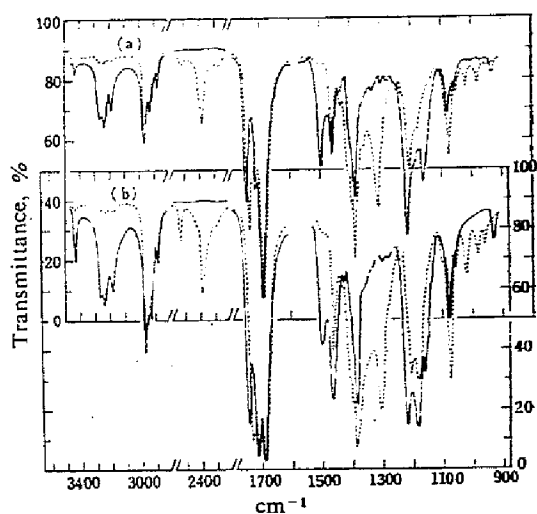
オ十二図 N-アセチルプロピオンアミド溶液の赤外吸収スペクトル

(a) 0.20 Mol/L 0.105 mmセル

(b) 0.01 Mol/L 2.85 mmセル



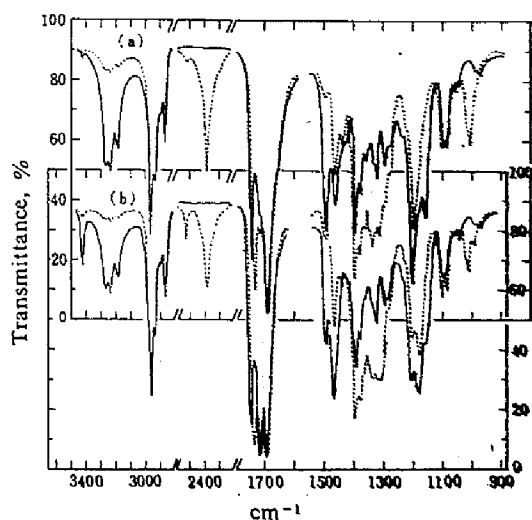
第十三図 ジプロピオンアミド溶液の赤外吸収スペクトル
 $0.01 \sim 0.007 \text{ Mol/L}$, 2.85 mm セル



第十四図 N -プロピオンイル- N -メチルアミド溶液の赤外
 吸収スペクトル

(a) 0.14 Mol/L 0.105 mm セル

(b) 0.01 Mol/L 2.85 mm セル



オ十五図 ジ-Z-スチラルアミド溶液の赤外吸収スペクトル

(a) 0.30 Mol/L 0.105 mm セル

(b) 0.01 Mol/L 2.85 mm セル

ない。一方トランス-トランス形のイミド基に対して全トランスのアルキル基が付けば分子は直線形となる。結晶中における充填の容易さから考えて直線形のものが曲った形よりも有利なことは明らかである。トランス-トランス形の強い $C=O \cdots C=O$ 反捲力にも拘らず高級同族体が結晶中でこの形をとるのはこのような事情によると考えられる。しかしながら溶液中では充填のための有利さは必要でなく静電的な因子が主として分子形を決定するため、高級同族体もジアセトアミド同様静電的に有利なトランス-シス形をとると考えられる。このように、ジアセトアミドおよび高級同族体の結晶および溶液中の分子形はすべて立体的、静電的な因子から説明された。

オ三節 トランス-シス形イミドの特性吸収帯

ジアセトアミドA形結晶の他、その溶液および高級非置式イミド溶液などの測定によっていくつかのトランス-シス形含有イミド基の

赤外吸収スペクトルの实例が得られたので、その特性吸収帯の性質やアルキル基変化に対する挙動などを詳細に検討することが可能になった。ここでは主として溶液のスペクトル（食塩領域）について、トランス-トランス形およびシス-シス形の特性吸収帯と比較しつつ吸収帯の帰属をおこなふこととする。

(1) イミドⅠ吸収帯

イミド基には二個のC=O伸縮振動自由度があるがトランス-トランス形では次のうちの逆位相伸縮振動の遷移エネルギーが小さくなり、強いイミドⅠ吸収帯が一本現われるだけであつた。トランス-シス形では、対称性の低下のために振動自由度の数と強い吸収帯の数とが一致し、非環式イミド濃厚溶液において観測されたように二本のイミドⅠ吸収帯が現われている。便宜上、高波数側のものをⅠ_a吸収帯、低波数側のものをⅠ_b吸収帯と呼ぶことにする。二量体イミド基のC=O結合は一個だけが会合に参与しているので、オー位似としてはⅠ_a吸収帯が遊離のC=O、Ⅰ_b吸収帯が会合C=Oの伸縮振動の寄与をうけていることは明らかである。イミドのC=O伸縮振動吸収帯の形に注目するとトランス-シス形とシス-シス形とが類似しており、トランス-トランス形のみが特殊な形をしていることがわかる。これはトランス-シス形とシス-シス形の水素結合は共に環状二量体型であり、トランス-トランス形の水素結合は鎖状分岐型であることから考えて当然である。

(2) イミドⅡ吸収帯

イミドⅠ吸収帯の場合と異なり、 1500 cm^{-1} 付近のイミドⅡ吸収帯の存在という点ではトランス-シス形はシス-シス形よりもトランス-トランス形に近い性質をもつ。この吸収帯はN-H面内変角振動とC-N伸縮振動とのカップリングによって現われるもので、トランス形-CONH-基が存在するときのみ現われる。したがってイミドⅡ吸収帯はトランス-トランス形とトランス-シス形に特有な吸収帯となる。この吸収帯はアルキル基によってほとんど影響を受けず、

イミド基に寄在していることがわかる。

(3) イミドⅢ吸収帯

この吸収帯もイミドⅡ吸収帯と同じくトランス-CONH構造に特有な吸収帯である。同一非環式イミドのトランス-トランス形とトランス-シス形についてこの吸収帯の数を比較してみると常にトランス-シス形の方が一本多くなっている。これはトランス-シス形では、N-H面内変角振動とカップリングし得るC-N伸縮振動の数がトランス-トランス形より1個多いためイミドⅢ吸収帯がそれだけ多く現われるとしてよく説明される。N-アセタルフロピオンアミドで三本のイミドⅢ吸収帯が現われるのはN-H結合に対するアセタール基の配向によって回転異性体の可能性があるためと考えられる。イミドⅠおよびⅡ吸収帯の場合と異なりイミドⅢ吸収帯の波数はトランス-シス形においてもまたアルキル基変化によって変化し、その変化の傾向はトランス-トランス形の場合および脂肪酸エステル、無水物などCO-X-Y型化合物のC-X-Y部分の伸縮振動吸収帯の場合と一致している。

(4) イミドⅡ'およびⅢ'吸収帯

すべてのN-重水素化非環式イミドは溶液中で二本のイミドⅡ'吸収帯を示す。この吸収帯は重水素化によってN-H面内変角振動とのカップリングから解放された二個のC-N伸縮振動によるものである。アルキル基部分の振動の寄与は重水素化によってもとり除かれないため、Ⅱ'吸収帯についてもアルキル基変化による波数、形状の変化が観察される。二本のイミドⅡ'吸収帯のうち低波数側のものが常に強度が弱く、対応する水素化合物のⅢ吸収帯の高波数側のものの10~20 cm⁻¹低波数側に現われる。すなわち、この吸収帯は、重水素化に際し、シス形モノ置換アミドのC-N伸縮振動吸収帯に類似した性質を示す。N-D面内変角振動によるイミドⅢ'吸収帯は一般に対応するトランス-トランス形よりも高くなり、アルキル基変化によっても可成り変化する。これはⅢ'吸収帯がシス-シス形におけ

るようアルキル基部分の振動の寄与を受けているためと考えられる。特にシアセトアミドでは、このことは積の法則の適用によって実証的に確かめられる。ゴハク酸イミドの場合と同様に N-H および N-D 伸縮振動数を分離して積の法則の理論値を算出すれば 144 となる。これに対し、イミド III 吸収帯を 1112 cm^{-1} 、これとカップリングする振動の吸収帯として水素化合物の 1030 cm^{-1} 、重水素化合物の 913 cm^{-1} を採用すると実験値として 1.41 を得た。両者の一致は満足すべきものである。

(5) N-H および N-D 伸縮振動吸収帯

トランス-トランス形およびシス-シス形の場合と同じく、トランス-シス形イミドの N-H および N-D 伸縮振動吸収帯の形も FERMİ 共鳴によるものとして合理的に説明される。トランス-シス形のすべての面内振動は同じ対稱性をもつので、イミド II 振動と結合して N-H 伸縮振動と FERMİ 共鳴を起し得る C-O 伸縮振動の数は二個あり、N-H 伸縮振動吸収帯は二個の小ピークを伴うようになる。実際にこれらの小ピークの波数と Ia + II および Ib + II とはよく一致している。一方重水素化合物ではこのような FERMİ 共鳴の可能性はなく、N-D 伸縮振動吸収帯は単純な一本の吸収帯となっている。N-H 伸縮振動吸収帯分裂のための他の一つの原因すなわち結晶内の分子間相互作用は溶液に対しては有り得ないので、ここでは問題にする必要はない。

本節で与えた帰属をまとめて表十七表に示した。

表十七

	AA	AP	PP	PB	BB*
R-CONHCOR'					
イミド Ia + イミド II	3277 sh	3278 sh	3273 sh	3273 sh	3269 sh
$\nu_{\text{N-H}}$	3222 m	3220 m	3220 m	3219 m	3218 m
イミド Ib + イミド II	3170 m	3168 m	3160 m	3157 m	3152 m
イミド Ia	1747 s	1747 s	1747 s	1746 s	1743 s

(オナセ表の表)

イミド I _b	1698 VS	1698 VS	1694 VS	1694 VS	1690 VS
イミド II	1503 S	1502 S	1498 S	1496 S	1495 S
イミド III {	1301 S	{ 1302 S 1220 S	1214 S	1215 S	1205 S
	1216 S	1159 S	1160 S	1160 m	1160 m
RECONDCOR'					
V _{N-D}	2390 m	2390 m	2385 m	2380 m	2380 m
イミド I _a	1737 S	1737 S	1736 S	1735 S	1733 S
イミド I _b	1695 VS	1694 VS	1689 VS	1688 VS	1687 VS
イミド II' {	1350	1328 S	1300 S	1304 S	1335 S
	1326 } dbS	1314 S			1312 m
	1286 m	1211 m	1208 m	1208 m	1200 m
イミド III'	1112 m	1034 S	1079 S	1078 S	1007 m

* 略号についてはオナセ表の注参照

第七章 トランス-トランス形ジアセト

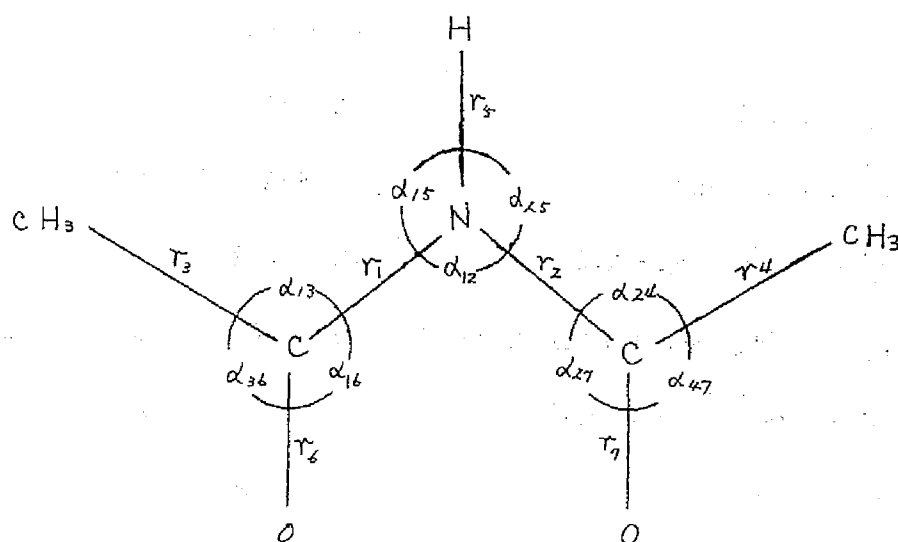
アミドの基準振動

トランス-トランス形ジアセトアミドのように対称性の高い分子に対しては基準振動計算が比較的容易におこなわれ、それによって吸収帯の帰属、カップリングの形式および力の定数に関し詳細な知見を得ることができる。

前章までの実験ならびに考察から、孤立分子として C_{2v} の対称をもつトランス-トランスおよびシス-シス形イミドのうち、前者は結晶中においてかなり厳密にその対称性を保っていることが明らかとなったので、その実験振動数に対し、実群 C_{2v} にもとづく基準振動計算をそのまま適用し得ると考えられる。そこでトランス-トランス形ジアセトアミドの面内振動について基準振動の計算をおこない、ここに帰属を与えた実験振動数を、妥当な力の定数を用いて再現し得るかを検討した。結果は満足すべきものであり、力の定数や各基準振動の振動型などに関し、以下述べるような知見をえた。

オ一节 計算法

メチル基を一面とみなし、八体問題として *Wilson* の GF 行列法によって計算した²³⁾。トランス-トランス形ジアセトアミドは実群 C_{2v} に属し、メチル基の振動を除く 13 個の面内振動は 7 個の A_1 振動と 6 個の B_1 振動に分かれる。このうち、 A_1 に属する N-H 伸縮振動は *Wilson* の高振動数分離法²⁴⁾ によって分離されるので、 A_1 , B_1 共に 6 次の永年方程式を解く問題となる。計算に用いた分子内座標および分子内対称座標をそれぞれオ十六図とオ十八表に示す。オ十八表には N-H 伸縮座標および余剰座標の記載は省略した。各対称種にはそれぞれ 3 個の伸縮座標および 3 個の変角座標が含まれている。



オ十六図 シアセトアミドの分子内座標

永年方程式を解く計算の一部は京都大学工学部のKDC-1電子計算機によっておこなった。そのため G, E 行列から固有値、振動数 L 行列、 J 行列およびポテンシャルエネルギー分布と求め、さらに $L\hat{L}=G$ によって換算をおこなうルーティンおよび

$$F = \sum_k A_k K_k$$

によって F 行列を構成するルーティンを作成した。ここで A_k 行列はきわめて要素の多い行列であるから、その非要素の数値と行列中の位置をあらわす番号および各 A_k における非要素の何数とを与えて F を計算させることにし、さらに J 行列の計算にもこの方式を用いた。これによって計算機のメモリーおよび計算時間をいちじるしく節約することができる。6次の問題四つ(水素化合物、重水素化合物)につき二つ(A_1 および B_1 兎)を同時に計算機にかけ上記の計算をすべておこない、結果をプリントするまでに約1時間を要する。

オ十八表 ジアセトアミドの分子内対称座標

$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (r_1 + r_2)$	C-N-C 対稱伸縮
$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (r_3 + r_4)$	C-C 伸縮 (同位相)
$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (r_6 + r_7)$	C=O 伸縮 (同位相)
$S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (2\alpha_{12} - \alpha_{15} - \alpha_{25})$	C-N-C 変角
$S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (2\alpha_{36} - \alpha_{13} - \alpha_{16} + 2\alpha_{47} - \alpha_{24} - \alpha_{27})$	CH ₃ -C=O はさみ (同位相)
$S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (\alpha_{13} - \alpha_{16} + \alpha_{24} - \alpha_{27})$	CH ₃ -C=O 傾ゆれ (同位相)
$S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (r_1 - r_2)$	C-N-C 反対称伸縮
$S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (r_3 - r_4)$	C-C 伸縮 (逆位相)
$S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (r_6 - r_7)$	C=O 伸縮 (逆位相)
$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (\alpha_{15} - \alpha_{25})$	N-H 面内変角
$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (2\alpha_{36} - \alpha_{13} - \alpha_{16} - 2\alpha_{47} + \alpha_{24} + \alpha_{27})$	CH ₃ -C=O はさみ (逆位相)
$S_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Delta (\alpha_{13} - \alpha_{16} - \alpha_{24} + \alpha_{27})$	CH ₃ -C=O 傾ゆれ (逆位相)

オ二節 分子定数及び力の定数

結合間隔および原子価角は宮沢によるN-メチルアセトアミドの基準振動計算¹⁴⁾に用いられたものをそのまま採用した。分子内ポテンシアルはUREY-BRADLEY力場²⁴⁾を用いた。この力場では、計算に必要な力の定数は伸縮(K)3個、変角(H)および互換(F)各々3個、計13個である。これらの力の定数はすべて同形のものがN-メチルアセトアミドの振動計算に用いられているので、それらを転用して最初の計算をおこなった。オ十九表Iにはこれらの値を示す。こゝで角C-N-Cに関する力の定数については、ジ

アセトアミドの場合、両端の炭素はカルボニル炭素であるから、片方がメチル炭素であるN-メチルアセトアミドの値をそのまま用いるのは問題である。しかし両端がカルボニルのC-N-C変角およびC...C反繞の力の定数の計算例はないので、便宜上表に示した値を用い、補正は計算の途中でおこなうことにした。このようにして第一回目の計算をおこないヤコビアン行列(丁)²⁶⁾から力の定数の補正值を求め計算を繰返した。最終的に得られた力の定数を表十九に示す。結合間隔、原子価角も併せて表十九表に示した。

表十九 分子定数および力の定数

	結合間隔(A)	K	
		I	II
C-N	1.32	5.5	4.0
C-CH ₃	1.54	3.4	3.2
C=O	1.21	8.5	9.8

	原子価角	H			
		I	II	I	II
H-C-N	120°	0.35	0.31	0.50	0.35
C-N-C	120°	0.20	0.50	0.40	1.70
CH ₃ -C-N	120°	0.30	0.30	0.50	0.70
O=C-N	120°	0.35	0.20	1.50	1.20
CH ₃ -C=O	120°	0.30	0.25	0.50	0.50

第三節 計算結果

力の定数IIを用いて算出した基準振動数に対し、I行列およびポテンシャルエネルギー(P.E)分布²⁶⁾を参考にして大略の帰属を与えた。これを振動数の実測値と共に表二十表に示す。C=O伸縮振動に関する結果はA, 吸収帯の方がB, 吸収帯より約30cm⁻¹高波数側にあり、重水素化で移動しないのに対し、B, 吸収帯が重

水素化によって約 15 cm^{-1} 低波数側に移動する実験事実をよく説明している。次に対稱種 B_1 に属するイミド II および III 吸収帯には共に C-N 伸縮および N-H 面内変角振動が大きく寄与しているが、イミド III 吸収帯にはこの他に C-C 伸縮振動の寄与も無視し得ないことがわかった。イミド III 吸収帯は I または II 吸収帯と異なり両端のメチル基の片方または両方を高級アルキル基に変えると大きく波数変化をおこすことは既に述べた通りであるが、この事実は上記の計算結果から容易に予想されることである。表十九に示したように C=O 伸縮および C-N 伸縮の力の定数がモノ置換アミドの場合と可成り異なっているにも拘らず、イミド II, III および IV などの吸収帯の振動型が対応するアミド特性吸収帯の場合と類似していることは注目値する。イミド III 吸収帯には N-D 面内変角振動の他、C-C 伸縮振動が大きく寄与しているが、この吸収帯もまたアルキル基の変化によって波数が変化するのである。イミド III 振動数の計算値が実験値とやや離れているは計算の際に考慮されなかった CH_3 横ゆれ振動の影響のためである。実際、重水素化に際しては、 1035 cm^{-1} の吸収帯の強度が減少し、代りに 1100 cm^{-1} に弱い吸収帯が現われる。この事実は、重水素化合物においては 1000 cm^{-1} 付近に現われる筈のイミド II 吸収帯と 1035 cm^{-1} 付近に存在した CH_3 横ゆれ振動吸収帯とが、カップリングのために実際には 951 cm^{-1} と 1100 cm^{-1} とに離れて出現したものと解釈される。このことはまた、 B_1 振動数に対する積の法則が、表二十に示した観測振動数に水素化合物の 1035 cm^{-1} 重水素化合物の 1100 cm^{-1} の二つの振動数を併せ用いたときにはよく成立することから確かめられる。この場合理論値は振動計算に用いる各行列から求められ 1.40 となる。これに対し上記の実験値は 1.41 を示した。

オ二十歳 基準振動数の帰属

水素化合物	実験値	計算値	偏差 ^{*1}	帰属	ポテンシャル ^{*2} エネルギー分布	
A ₁	ν_1	1734	1732	0.1	イミド I	70% S ₃
	ν_2	1295	1289	0.5	ν_{C-N-C} 対称	50% S ₁ , 30% S ₂
	ν_3	1035	1036	-0.1	骨格	30% S ₄ , 20% S ₁ , 20% S ₆
	ν_3	625	639	-2.2	ν_{C-C}	60% S ₂ , 20% S ₄ , 10% S ₆
	ν_5	—	375	—	滑槽	80% S ₅
	ν_6	—	193	—	滑槽	50% S ₄ , 50% S ₆
	ν_7	1690	1697	-0.4	$\nu_{C=O}$ 逆位相	80% S ₉
	ν_8	1505	1507	-0.1	イミド II	60% S ₁₀ , 30% S ₇
	ν_9	1236	1203	2.4	イミド III	50% S ₇ , 20% S ₈ , 20% S ₁₀
	B ₁	ν_{10}	920	896	2.3	ν_{C-C}
ν_{11}		523	511	2.3	イミド IV	90% S ₁₁
ν_{12}		—	436	—	滑槽	90% S ₁₂
重水素化合物						
	ν_1'	1734	1730	0.2	イミド I	70% S ₃
	ν_2'	1295	1288	0.6	ν_{C-N-C} 対称	50% S ₁ , 30% S ₂
	ν_3'	1035	1015	1.8	骨格	30% S ₄ , 20% S ₁ , 20% S ₆
	ν_4'	625	637	-1.9	ν_{C-C}	60% S ₂ , 20% S ₄ , 10% S ₆
	ν_5'	—	375	—	滑槽	80% S ₅
	ν_6'	—	192	—	滑槽	50% S ₄ , 50% S ₆
	ν_7'	1675	1681	-0.4	$\nu_{C=O}$ 逆位相	80% S ₉
	ν_8'	1348	1375	-2.0	イミド II'	60% S ₇ , 20% S ₁₀

(オニ十幾つぎ)

V_9'	951	1007	-5.9	イミドⅢ'	50% S_9 40% S_8
V_{10}'	901	861	4.4	V_{C-C}	50% S_8 , 20% S_{10}
V_{11}'	523	504	3.6	イミドⅣ'	90% S_{11}
V_{12}'	—	434	—	滑格	90% S_{12}

*1 $(V_{obs} - V_{cal}) / V_{obs} \times 100$

*2 分子対称基準に対するポテンシャルエネルギー分析を示す。

第八章 同位元素分子に関する振動数

の和の法則の応用

同位元素置換分子の基本振動数の帰属を確かめるために用いられる法則として積の法則と和の法則²⁷⁾がある。このうち、積の法則は既にイミド基の三形に属する基本的な分子の面内および面外振動数の帰属を確かめるのに用いた。一方、和の法則を最初の形のままで適用するには三種以上の同位元素分子種が必要であり、イミドのように重水素に置換し得る活性水素を一個しか含めないような化合物に適用することは困難である。着者は、同族列分子の分子内ポテンシアルが、同一の物理状態にある限り、官能基の付加においては同一と考えられることを利用して、和の法則を一連の同族列分子に適用できる形に導いた。これを同族列に関する和の法則と名付け、既に帰属の確定している二、三の同族列に適用してよく成立することを確かめたうえで結晶状態のトランス-トランス形非環式イミドに適用し振動数の帰属の妥当性を検するめに用いた。結果は満足すべきものであって、この形のイミドにおいて認められた二、三の特性吸収帯のアルキル基による変化がカブスリンクの変化によって起こるものであることおよび同族列に関する和の法則が、同族列分子の振動数の帰属を確かめる手段として有用であることが明らかとなった。

第一节 同族列に関する和の法則の導出

分子振動の固有値は運動エネルギー行列 G およびポテンシアルエネルギー行列 F より永年方程式

$$| GF - \lambda E | = 0$$

を解くことによって求められる。今、その内部において同じ形式の同位元素置換がおこなわれるような官能基をもつ一連の同族列分

子を考える。この同族列に属する分子の G および F 行列は一般に

$$G = \begin{bmatrix} G_{aa} & G_{ab} \\ G_{ab}^+ & G_{bb} \end{bmatrix} \quad F = \begin{bmatrix} F_{aa} & F_{ab} \\ F_{ab}^+ & F_{bb} \end{bmatrix}$$

と書くことができる。ここで $+$ は行列の転置を示す。小行列 G_{aa} および F_{aa} は分子の官能基以外の部分の構造変化に対して不変であり、一方 G_{ab} および G_{bb} は官能基内部の同位元素置換に対して不変である（すなわち同位元素置換をうける原子の質量を含まない）ように選ぶことが可能である。同位元素分子に関する記号には * 印を付けてあらわすことにすれば、行列 G, F の跡 (trace) に関し、容易に

$$\text{trace } (GF) - \text{trace } (G^*F^*) = \text{trace } \{(G_{aa} - G_{aa}^*) F_{aa}\}$$

なる関係式が導かれる。上式の右辺は官能基以外の構造変化に無関係であり、左辺の各項は振動数パラメータ $4\pi^2 c^2 \nu^2$ の和に等しい。これを δ であらわすと、同じ同族列の同形式の同位元素置換に関して

$$\Delta \delta = \delta - \delta^* = \text{一定}$$

と書くことができる。この法則を言い換えると次のようにあらわすことができる。「一つの同族列に属する化合物の振動数の二乗和と、対応する同位元素置換体のそれとの差は、同位元素置換の形式が一定である限りその同族列に固有な定数となる。」

オ二節 高振動の分離

実際に観測される基本振動数に対して和の法則を適用する際には時に非調和項の寄与の大きい水素伸縮振動数の取扱いが問題となる。しかしながら水素伸縮振動数が他の基本振動数と充分離れている場

合には、前者はほとんど純粋に対応する水素伸縮座標に局在していると考えてよい。したがって同位元素置換にもとづく水素伸縮振動数の変化は、比較すべき同族列の各メンバーの $\Delta\alpha$ に対し等しい寄与をなすと期待される。多くの、C-H結合をもつ有機化合物分子において何々のC-H伸縮振動数を識別確認するのは困難である。またアミド、イミドにおいてはFERMI共鳴によってN-H伸縮振動数の観測値が基準振動数から大きくおかれることは既に見た通りである。これらの争点を考慮して、水素伸縮振動数を除外した計算を試みたところ、除外しない場合より良好な結果が得られる場合が多かった。以下の計算においてはすべて水素および重水素伸縮振動数は用いられていない。

オ三節 二、三の同族列への応用

一つの同族列に属するいくつかの分子について基本振動数の完全な解析がなされている例はきわめて少ない。このような同族列であって、活性水素を含む官能基をもつたものとして、ここではアルコール類およびモノ置換アミド類をえらんば、計算結果をオ二十一表に示す。各同族列について水素および重水素化合物の間の振動数二重和の差はよく一致しており、同族列に関する和の法則の有用性を立証している。特に *tert*-ブタノールでは四重の同位元素分子種が採られているので本来の和の法則を適用することができ、一致の程度を同族列に関する和の法則と比較することができる。

Wilson の記法にしたがえば本来の和の法則は

$$\sum \nu^2 [C(CH_3)_3OH] + \sum \nu^2 [C(CD_3)_3OD] = \sum \nu^2 [C(CH_3)_3OD] + \sum \nu^2 [C(CD_3)_3OH]$$

と書くことができる。すなわちオ二十一表において $C(CH_3)_3-$ と $C(CD_3)_3-$ とが同じ $\Delta \sum \nu^2$ の値を与えるべきことを示す。これらの値を他のアルコール類に対する値と比較してみれば本来の和の法

則と同族列に関する和の法則とが同程度によく成立していることがわかる。

表二十一 同族列に関する和の法則

水素化合物	重水化合物	状態	R	対称性	$\Delta \Sigma \nu^2 \times 10^6$	文献
			CH_3	A'	0.72	28)
ROH	R_2OD	気態	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	A'	0.73	29)
			$\text{C}(\text{CD}_3)_3$	A'	0.72	29)
			C_2H_5	A'	0.70	30)
$\begin{array}{c} \text{R} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{H}-\text{N} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{D}-\text{N} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	液態	H	A'	1.04	3)
			CH_3	A'	1.06	3)

§四節 非環式イミドへの応用

表二十二に同族列に関する和の法則をトランス-トランス形非環式イミドに適用した結果を示す。同族列の各分子が共通の対称性をもつ場合にはこの法則は各々の対称性に対し別々に適用できるのであるが、ここでは、*N*-アセチルプロピオンアミドと他の二つのイミドでは対称性が異なることを考慮しなくてはならない。すべての面内振動が含まれるようにするためには異性体群 C_{2v} のイミドでは、 A_1 および B_1 、異性体群 C_s のイミドでは A' をとればよい。アルキル基の変化によって変化する特性振動数としてはイミドⅡ、Ⅱ' およびⅢ' 振動数がある。しかしこれらの振動数を、その近傍において重水素化によって変化する振動数と共に同族列に関する和の法則にあてはめると、表二十二表のように三種のイミドに対し共通の $\Delta \Sigma \nu^2$ が得られ、上記の特性振動数の変化がアルキル基の振動とのカップリングの仕方の変化によるものであって特性振動に対する力の定数の変化によるものではないことが立証された。

表二十二 非環式イミドに対する同族列の和の法則

同族列	R	R'	$\Delta \Sigma V^2 \times 10^6$				
				水素化合物		重水素化合物	
A, B ₁	CH ₃	CH ₃	1.02	1690	1505	1675	1348
				1236	1035	1100	951
				920		901	
A'	C ₂ H ₅	CH ₃	1.04	1690	1504	1674	1329
				1240	1180	1212	1048
				1081	1035	1090	1008
				994	938	969	914
A, B ₁	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1.05	1690	1504	1673	1304
				1180	1080	1088	1016
				1009	955	986	934

第九章 結

論

本研究において得た知見を要約すれば次の如くである。

1) ジアセトアミドの結晶には、エーテル、アルコール、クロロホルムより再結晶または熔融状態より結晶化して得られる安定形（A形）と、水より再結晶して得られる不安定形（B形）とが存在する。イミド基におけるC=O結合とN-H結合との相互位置は前者ではトランス-シス形、後者ではトランス-トランス形である。

2) N-アセチルプロピオンアミド、ジプロピオンアミド、N-プロピオニル- γ -ブチルアミドおよびジ- γ -ブチルアミドは安定結晶中でトランス-トランス形をとっている。トランス-トランス形イミドは次のような赤外特性吸収帯をもっている。N-水素化合物；イミドI ($\text{ca. } 1735 \text{ cm}^{-1}$, S), イミドII ($\text{ca. } 1505 \text{ cm}^{-1}$, S), イミドIII (アセチル体, $\text{ca. } 1240 \text{ cm}^{-1}$, 高級アシル体, $\text{ca. } 1180 \text{ cm}^{-1}$, S) イミドIV, ($\text{ca. } 600 \text{ cm}^{-1}$ および 500 cm^{-1} , M~W), イミドV, ($\text{ca. } 730 \text{ cm}^{-1}$, M), イミドVI ($\text{ca. } 640 \text{ cm}^{-1}$, W); N-重水素化合物；イミドII' ($1350 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$, S~M), イミドIII' ($990 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$, M), イミドV' ($\text{ca. } 540 \text{ cm}^{-1}$, M)。

3) N-アセチルプロピオンアミドおよびジプロピオンアミド結晶の赤外二重性はトランス-トランス形から予想されるものとよく一致する。トランス-トランス形イミドに見られるN-H伸縮振動吸収帯の分裂は 2000 cm^{-1} 以下の特性振動の結合音とのFERMI共振に起因するものである。

4) ジアセトアミドA形結晶はKI, NaI, LiI, NaBr, LiBrまたはLiClとの混合によってその分子形がトランス-シス形よりトランス-トランス形へと反転する。この反転を規制するのはハロゲン化アルカリのアニオンおよびカチオンと、ジアセトアミドのN-HおよびC=O基との静電的および立体的相互作用である。なお、この反転は水の存在によって促進される。

5) コハク酸イミドおよびマレイン酸イミドは次のようなシス-シス形イミドの赤外特性吸収帯を示す：N-水素化合物；非会合イミド I ($\text{ca } 1770 \text{ cm}^{-1}$, m)，会合イミド I ($\text{ca } 1700 \text{ cm}^{-1}$, s)，C-N-C 対称伸縮 ($1380 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, s)，N-H 面内変角および C-N-C 逆対称伸縮 ($1420 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$, m , $1200 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$, s)，イミド IV ($\text{ca } 640 \text{ cm}^{-1}$, m)，イミド V ($900 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$, m)，イミド VI ($\text{ca } 550 \text{ cm}^{-1}$, w)；N-重水素化合物，N-D 面内変角および骨格振動 ($\text{ca } 1100 \text{ cm}^{-1}$, $s \sim w$, $\text{ca } 830 \text{ cm}^{-1}$, $s \sim w$)，C-N-C 逆対称伸縮 ($1300 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, s)，イミド V' ($650 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, w)。

6) ジアセトアミドよりジ- π -スチルアミドに至る互連の非環式イミドは四塩化炭素，四塩化エタレンまたは二硫化炭素溶液中で会合するときにはトランス-シス形をとる。トランス-シス形イミドの赤外特性吸収帯は次のようである：N-水素化合物；イミド Ia ($\text{ca } 1745 \text{ cm}^{-1}$, m)，イミド Ib ($\text{ca } 1695 \text{ cm}^{-1}$, s)，イミド II ($\text{ca } 1500 \text{ cm}^{-1}$, s)，イミド III (アセチル体； $\text{ca } 1300 \text{ cm}^{-1}$ および $\text{ca } 1220 \text{ cm}^{-1}$, s ，高級アシル体； $\text{ca } 1210 \text{ cm}^{-1}$ および $\text{ca } 1160 \text{ cm}^{-1}$, s)；N-重水素化合物；イミド II' ($1350 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, $s \sim m$ ，一本乃至三本)，イミド III' ($1120 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, m)。

7) トランス-トランス形イミドの赤外特性吸収帯は全体としてトランス形モノ置換アミドの赤外特性吸収帯とよく対応し，シス-シス形イミドの赤外特性吸収帯はシス形モノ置換アミドの赤外特性吸収帯とよく対応している。トランス-シス形イミドの赤外特性吸収帯は前二者の中間的な特徴をえなえている。

8) UREY-BRADLEY 型分子内ポテンシャルを用いたトランス-トランス形ジアセトアミドの基準振動計算は実験振動数を最大誤差 6% 以内で再現することができる。計算によって得られた力の定数は N-メチルアセトアミドの対応する結合の力の定数から両化合物の化学的性質の相違を考慮して説明することができる。

9) 同族列化合物およびその同位元素置換体の基本振動数の間には次のような同族列同位元素分子に関する和の法則が成立する。

「一連の同族列に属する化合物の振動数の二乗和と、対応する同位元素置換体のそれとの差は、同位元素置換の式式が一定である限りその同族列に固有な定数となる。」

この法則はいくつかの同族列分子について完全な帰属のおこなわれているアルコールおよびモノ置換アミドについてよく成立している。またこの法則を用いてトランス-トランス形非環式イミドにおけるイミドⅡおよびⅡ吸収帯のアルキル基変化による波数変化がアルキル基の振動とのカップリングに起因することを確かめることができる。

謝 辞

本研究の実施にあたり御懇篤なる御鞭撻を賜った前京都大学教授高木誠司博士に謹んで謝意を表する。また本研究の実施にあたり終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜った宇野豊三教授に謹んで深謝する。有益な御助言を与えられた田中久助教授、大阪大学宮沢辰雄博士、東京大学中川一朗博士、大日本製薬株式会社研究所中村清博士に謝意を表する。赤外二色性の測定に便宜を与えられた大阪大学田所弘行博士、大阪税関連家清明氏、溶液の測定に便宜を与えられた大阪大学福島邦雄博士に感謝する。また元素分析を施行せられた京都大学元素分析センター渡瀬啓一郎博士ならびに協力者、実験に協力された後藤博一、矢中耶子の諸氏に感謝する。

本研究の内容は下記に公表した。

- 1) *Infrared spectra of acyclic imides. I. Two modifications of diacetamide in the crystalline state* (英着者, 宇野) *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 545, (1961)
- 2) 同上 II. *The characteristic absorption bands of saturated acyclic imides in the crystalline state* (英着者, 宇野) *ibid.*, 34, 551 (1961).
- 3) 同上 III. *Infrared dichroism of dipropionamide and N-acetylpropionamide* (英着者, 宇野) *ibid.*, 34, 821 (1961).
- 4) 同上 IV. *Effects of alkali halides on the infrared spectra of diacetamide* (英着者, 宇野 英中) *ibide.*, 34, 1448 (1961).
- 5) 同上 V. *Infrared spectra and structure of acyclic imides in solutions* (英着者, 宇野) *ibid.*, 35, 1226 (1962).
- 6) *Infrared spectra of succinimide and maleimide*

in the crystalline state (芙蓉君, 宇野) *ibid.*, 35,
276 (1962).

7) Some applications of the vibrational frequency
sum rule for isotopic molecules (芙蓉君, 宇野)
Spectrochim. Acta, 18, 279 (1962).

8) Normal vibrations of trans-trans diacetamide
(芙蓉君, 宇野) *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中.

実験の部

第一章 実験の部

1) 試料の調製

ジアセトアミドは NH_4Cl 存在下にアセトアミドを無水酢酸でアセチル化して合成した³¹⁾。減圧蒸溜後エーテルより二回再結晶してA形結晶を得た。融点 $81^{\circ}C$ 、理論値 C, 47.52; H, 6.98, N, 13.86%、実験値 C, 47.43, H, 7.217, N, 13.56%。このものを水溶液とし、 $30 \sim 35^{\circ}$ で $5 \sim 10 mmHg$ で溶媒溜去後、ひきつらさ 10 時間乾燥すればB形結晶を得る。融点 $81^{\circ}C$ 、実験値 C, 47.34, H, 7.08, N, 13.86%。B形結晶は元素分析の前線において赤外吸収スペクトルによってA形と移行していないことを確かめた。ジアセトアミド-dは常法により重水との交換反応によって製した。水素化合物B形結晶の場合と同条件で重水を溜去すればB形結晶が得られ、アセトン-ドライアイスを用いて $1 \sim 2 mmHg$ で凍結乾燥法によって重水を除きすればA形結晶が得られる。重水は昭和電工製 D_2O 含量 99.8% のものを用いた。

2) 測定条件

分光器：日本分光製 *Koken DS-301* 型赤外分光光度計，岩塩プリズム ($4000 \sim 650 cm^{-1}$)，臭化カリウムプリズム ($900 \sim 400 cm^{-1}$)。波長校正はアンモニアガスおよびポリスチレンフィルムによっておこなった。波数精度： $3600 \sim 2000 cm^{-1}$ ， $\pm 5 cm^{-1}$ ， $2000 \sim 1200 cm^{-1}$ ， $\pm 2 cm^{-1}$ ， $1200 \sim 400 cm^{-1}$ ， $\pm 1 cm^{-1}$ 。試料はすべてヌジョールまたはヘキサフロロスタジューンペーストとして測定した。H重水素化合物の測定の際には $2400 \sim 2200 cm^{-1}$ の炭酸ガスの吸収帯による妨害を除くため、分光器内に乾燥窒素ガスを通じた。

第二章 実験の部

1) 試料の調製

N-アセチルフロピオンアミド, ジフロピオンアミド, N-フロピオニル-N-フルアルアミドおよびジ-N-フルアルアミドは *Polya* の方法²²⁾にしたがい, 酸クロリドと酸無水物の混合物を一級アミドに作用させてアシル化して製した。非対称非環式イミドの合成に際しては炭素鎖の短いアシル基が一級アミドに含まれるように原料を選んだ。合成した非環式イミドはいずれも石油エーテルより数回再結晶して精製した。これらの非環式イミドの元素分析値および融点を表二十三に示す。再結晶溶媒として水を用いても赤外吸収スペクトルに変化は認められなかったので, N-重水素化合物は重水との交換反応後, 過剰の重水を溜去して製した。以上の試料はすべてマシヨールまたはヘキサクロロスタジエンペーストとして測定した。

2) 測定条件

第一章に同じ

表二十三 高炭非環式イミドの組成および融点

	理論値 %			実験値 %			融点, °C	
	C	H	N	C	H	N	本研究	文献
N-アセチル フロピオン アミド	52.16	7.88	12.17	52.31	7.86	12.08	86	86 ²³⁾
ジフロピオ ンアミド	55.79	8.58	10.85	56.03	8.70	10.61	154	154 ²¹⁾
N-フロピオ ニル-N-フル アルアミド	58.72	9.15	9.28	58.47	8.75	9.90	116	109 ²⁴⁾
ジ-N-フル アルアミド	61.12	9.62	8.91	60.82	9.67	9.17	115	111 ²²⁾

第三章 実験の部

1) 配向結晶試料の調製

ジフロピオンアミドまたはN-アセナルフロピオンアミドの結晶を二枚の岩塩板にはさみ融点以上に加熱して熔融させた後、岩塩板の一端に金属片を接して温度勾配を付しつつ冷却すれば、温度勾配の方向に配向結晶が成長する。

2) 赤外二色性の測定

上記配向結晶の最も良く配向した部分を選び、日立製IM-2P赤外線微鏡およびEPI-2型赤外分光光度計（岩塩プリズム材）によって $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲を測定した。偏光子は塩化銀吸透過型のものを顕微鏡に装着し、偏光子を 90° 回転することによって垂直および平行偏光を試料に入射せしめた。補償光路には 1 m ガスセルを挿入して試料、補償両光路の光路長を等しくし、 $100\% \text{ line}$ は垂直、平行両偏光に対し減光器によって調節した。但の測定条件については第一章に同じ。

第四章 実験の部

1) ハロゲン化アルカリの調製

市販特級の NaCl および KCl をHalesの方法により飽和水溶液に濃塩酸を加え沈澱せしめろ取乾燥した³⁵⁾。市販一般の LiI , LiBr , 特級の KI , KBr , NaI , NaBr , LiCl をそのまゝ用いた。これらのハロゲン化アルカリは200メッシュに粉碎し、 P_2O_5 と、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$, $5 \sim 10 \text{ mmHg}$ で10～15時間乾燥した後、減圧デシケーター中、 P_2O_5 上に保存した。

2) パーストの調製

上記ハロゲン化アルカリの各々を $2 \sim 3 \text{ mg}$ をヌジオールまたはヘキサクロロスタジエン一滴に加え手早く混ぜ合す。この上にジ

アセトアミドまたはジアセトアミド- α のA形結晶 $2 \sim 3 \text{ mg}$ を加え、約30秒間手早く混合する。かくして得られた試料は直ちに基板に挟む測定にかける。

3) 水の混在の影響

上記にしたがって得たペーストのうち、KI, KBr, KCl, NaI, NaBr または NaCl を含むものに径 $1 \sim 2 \text{ mm}$ のガラス棒にて水を添加し混合して均一の試料とする。水とジアセトアミドの量は、 3400 cm^{-1} 付近の O-H 伸縮振動吸収帯および 1200 cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動吸収帯の強度がそれぞれ透過率で $60 \sim 70\%$ および $30 \sim 50\%$ となるように調節した。

4) 錠剤の調製

KCl または KBr を約 500 mg とり、B形ジアセトアミド結晶 $2 \sim 3 \text{ mg}$ とよく混合し、 120 Kg/cm^2 , $2 \sim 3 \text{ mm Hg}$ で約5分間プレスして錠剤とした。

5) X線回折の測定

ジアセトアミドA形結晶に約1.5倍量のKIを加えたものまたはジアセトアミドA形結晶を20~30分間よく粉碎し、 P_2O_5 を入れた減圧デシケーター中に一日乾燥して測定に供した。GMカウンター付、理学電機製X線回折装置(自記式) $\text{Cu-K}\alpha$ 線を使用。

第五章 実 験 の 部

1) 試料の調製および測定

ゴハク酸イミドは市販特級品をメタリエチルケントより再結晶、融点 105°C 。マレイン酸イミドは *Rinkes* の方法²⁰⁾ によってマレイン酸ジメチルエステルとアンモニア水よりマレイン酸ジアミドを製し、このものを塩化亜鉛と乾溜、閉環して合成した。減圧昇

揮により精製，融点 93°C 。ゴハク酸イミド，マレイン酸イミド共に水より再結晶すると赤吸収スペクトルに変化を認めず。N-重水素化合物は重水との交換反応によって調製。測定法ならびに測定条件は第一章に同じ。

2) ゴハク酸イミドとヨウ化カリウムの相互作用

ゴハク酸イミドとヨウ化カリウムを略同量水または重水に溶かし， $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ， 5 mmHg で溶媒蒸去，析出物をそのまま5時間乾燥してペーストとして測定した。

第六章 実験の部

四塩化炭素，四塩化エタレンおよび二硫化炭素は市販特級品をシリカゲルと振盪した後使用前に蒸溜して溶媒とした。非環式イミドは $0.01 \sim 0.25\text{ Mol/L}$ 溶液として測定，使用したセルの厚さは 0.025 ， 0.105 ， 0.25 ， 1.0 mm および 2.5 mm である。測定条件は第一章に同じ。 $4000 \sim 2500\text{ cm}^{-1}$ の波数範囲は，

Perkin-Elmer 製 Model スス1 赤外分光光度計およびフッ化ヨウ化カリウムを用いて再測定し正確を期した。

文 献

- 1) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen, London (1958)
- 2) H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson and J. R. Dangle "Infrared Determination of Organic Structures", D. van Nostrand, New York (1949)
- 3) T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima, J. Chem. Phys., 24 408 (1956)
- 4) A. W. Baker, J. Phys. Chem., 61 453 (1957)
- 5) P. Chiorboli and P. Mirone, Ann. chim. (Rome). 42, 681 (1952)
- 6) K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz and R. Seika, Ber., 66 1 (1933)
- 7) S. F. P. Orr, P. Sims and D. Manson, J. Chem. Soc., 1956 1338.
- 8) 渡辺, 文晴, 小泉, 構造化学討論会講演 (1960, 8月)
- 9) J. B. Polya and T. M. Spotswood, Rec. trav. chim., 68 573 (1949)
- 10) P. Dunn, E. A. Parkes and J. B. Polya, Rec. trav. chim., 71, 680 (1952)
- 11) H. W. Thompson and P. Torkington J. Chem. Soc., 1945 640
- 12) S. Mizushima "Structure of Molecules and Internal Rotation", Academic Press, New York (1954).
- 13) R. L. Frank and J. B. McPherson, Jr., J. Am. Chem. Soc. 71, 1389 (1949)
- 14) T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima J. Chem. Phys., 29, 612 (1958).
- 15) P. J. Corish and D. Chapman, J. Chem. Soc., 1957 1746 (92)

- 16) R.A. Abramovitch, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1413
- 17) R.D.B. Fraser and W.C. Price, *Nature*, 170 490 (1952).
- 18) T. Miyagawa, *J. Mol. Spectroscopy* 4 168 (1960)
- 19) V.C. Farmer, *Spectrochim. Acta*, 8 374 (1957)
- 20) R. Mason, *Acta Cryst.*, 9 405 (1956)
- 21) T. Miyagawa, *J. Mol. Spectroscopy* 4, 155 (1960)
- 22) K. Nakamoto, M. Margoshes and R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 6480 (1955)
- 23) E.B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.*, 7, 1047 (1939);
9, 76 (1941)
- 24) E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius and P.C. Cross, "Molecular Vibrations"; P. 74. McGraw-Hill New York.
(1955)
- 25) T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.* 17 245, 734, 848
(1949)
- 26) 島内 美岐化学講座, 第三卷, 第五章 九若, 東京. (1957)
- 27) J.C. Decius and E.B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* 19
1409 (1951); L.M. Sverdlov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 78, 1115 (1951)
- 28) C. Tanaka, K. Kuratani and S. Mizushima,
Spectrochim. Acta 9 265 (1957)
- 29) 田仲, 日化 81 1042 (1960)
- 30) 田仲 叔信 12 23.
- 31) D. Davidson and M. Kertin, *J. Am. Chem. Soc.*,
78, 1068 (1956),
- 32) P. Dunn, E.A. Parkes, and J.B. Poye, *Rec trav chim.*,
chim., 71 676 (1952)
- 33) Q. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 5844 (1951)
- 34) M. Tarbouriech, *Compt. rend.*, 137 326 (1903)
- 35) J. L. Hales and W. Kynaston, *Analyst*, 79 702
(93).

(1954)

36) I. J. Rinkes. *Rec. trav. chim.*, 46 272 (1927);
48, 961 (1929).